21 июня

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 126, № 6

СОДЕРЖАНИЕ

АСТРОНОМИЯ

ФИЗИКА

ГЕОФИЗИКА

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

CONTENTS

ПОПРАВКИ

В статье Е. Н. Карауловой и Г. Д. Гальперна «Окислительный мето выделения сульфидов из средних фракций нефти», помещенной в ДАН, т. 124, № 1959 г., ссылку в списке цитированной литературы под № 4 следует читать «[4] А. В. Топчиев, С. С. Нифонтова, И. А. Мусаев, А. А. Сучкова Отчет лаборатории химии нефти и газа, 1956 г. Фонды Инст. нефти АН СССР»

В нашей статье, помещенной в ДАН, т. 123, № 1, 1958 г. (Ф. М. Вайнштей и Е. А. Шилов «Кинетический изотопный эффект в реакциях йодирования ароматических аминов»), по нашему недосмотру на рис. 1 перепутаны номера кривых:

Напечатано	Следует читать
1	*2*
2	*1*
3	*5*
5	*3*

Ф. М. Вайнштей
Е. А. Шило

В статье М. Е. Зубковича «Использование конхилиофауны для реконструкци некоторых условий палеогеографической обстановки», помещенной в ДАН, т. 123, № 3 1958 г., в подписи к рис. 1, в разделе «Фаунистические данные»

Напечатано	Следует читать
Породы	Роды
устрицы	(устрицы)

Т-07092 Подписано к печати 26/VI-1959 г. Тираж 5100 экз. Заказ 172
Формат бумаги 70 × 108[1]/16. Бум. л. 8. Печ. л. 21,92+4 вклейки. Уч.-изд. л. 23,
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

Ю. М. БЕРЕЗАНСКИЙ

ОБ ОБОБЩЕННЫХ РЕШЕНИЯХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 III 1959)

В заметке ([1]) была указана некоторая точка зрения на разрешимость раевых задач для уравнений, не имеющих определенного типа. Здесь ы несколько обобщим этот подход и покажем, в каких случаях введеное решение будет являться обычной обобщенной функцией. Как окаэтся, для этих вопросов существенную роль играют неравенства типа еравенств С. Н. Бернштейна — О. А. Ладыженской для эллиптических ператоров. Проверка подобных неравенств составляет основную трудность ри изучении краевой задачи.

1°. Пусть

$$\mathscr{L}[u] = \sum_{|\alpha|\leqslant r} a_\alpha(x) D^\alpha u \qquad \left(D^\alpha = i^{-|\alpha|}\left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{\alpha_1}\cdots\left(\frac{\partial}{\partial x_n}\right)^{\alpha_n};\ |\alpha| = \alpha_1+\ldots+\alpha_n\right)$$

роизвольное дифференциальное выражение порядка r с достаточно гладими коэффициентами, определенное в конечной области G с границей Γ -мерного пространства. Формально сопряженное выражение определим ак $\mathscr{L}^+[u] = \sum\limits_{|\alpha|\leqslant r} D^\alpha(\overline{a_\alpha(x)}\,u)$. В остальном мы сохраняем обозначения ([1]): W_2^l $(l \geqslant 0)$ — соболевское пространство функций на G; W_2^{-l} — пространство бобщенных функций с отрицательной нормой; $(u, v)_k$ — скалярное прозведение в W_2^k.

Обозначим $\overset{0}{W}{}_2^r$ замыкание в W_2^r всех финитных (т. е. аннулирующихся полоске вблизи Γ) функций из W_2^4. Всякое подпространство W_2^r (гр) ункций из W_2^r, содержащее $\overset{0}{W}{}_2^r$, называем подпространством функций, довлетворяющих определенным граничным условиям. Пусть W_2^r(гр)$^+$— овокупность всех функций $v \in W_2^r$, для которых при любом $\in W_2^r$ (гр) справедливо равенство $(\mathscr{L}[u], v)_0 = (u, \mathscr{L}^+[v])_0$. Такая совоупность является подпространством из W_2^r, охватывающим $\overset{0}{W}{}_2^r$. О функиях из W_2^r (гр)$^+$ мы будем говорить, что они удовлетворяют сопряженным раничным условиям. Если W_2^r (гр)$_1 \subseteq W_2^r$(гр)$_2$, то W_2^r (гр)$_1^+ \supseteq W_2^r$ (гр)$_2^+$; W_2^r (гр)$^{++} \supseteq W_2^r$ (гр). Всегда W_2^r (гр)$^{+++} = W_2^r$ (гр)$^+$. Мы будем рассмативать только такие граничные условия, для которых W_2^r (гр)$^{++} =$ $= W_2^r$ (гр).

Рассмотрим краевую задачу $\mathscr{L}[u] = f$ $(f \in W_2^{-r})$ с краевым условием $\in W_2^r$ (гр). Эту задачу мы будем называть разрешимой, если существует оследовательность $u_n \in W_2^r$ (гр) (аппроксимирующая последовательность)

такая, что $\mathcal{L}[u_n] \to f$ в смысле сходимости в W_2^{-r} *. Легко дать эквив[...]лентную формулировку разрешимости, в которой будет фигурироват[...] решение — некоторый идеальный элемент. Для этого обозначим через $H_{\mathcal{L}}$ замыкание W_2^r в скалярном произведении $(u, v)_{\mathcal{L}} = (\mathcal{L}[u], \mathcal{L}[v])_{-r}$; пус[...] $H_{\mathcal{L}}$ (гр) — подпространство $H_{\mathcal{L}}$, натянутое на W_2^r (гр), а L — замыкани[...] оператора $u \to \mathcal{L}[u]$ ($u \in W_2^r$), действующего непрерывно из $H_{\mathcal{L}}$ в W_2^{-r}. Тогда под обобщенным решением нашей краевой задачи можно понима[...] такое $\varphi \in H_{\mathcal{L}}$ (гр), что $L\varphi = f$.

Нетрудно видеть, что при предельном переходе $\mathcal{L}[u_n] \to f$ в W_2^{-r} фун[...]ции u_n не теряют своего граничного условия. Это нужно понимать сл[...]дующим образом: пусть u_n дополнительно такова, что в некотором $W_2^{...}$ $u_n \to \alpha$ ($\alpha \in W_2^{-l}$); тогда $(\alpha, \mathcal{L}^+[v])_0 = (f, v)_0$ для любого $v \in W_2^r$ (гр)$^+ \cap W_2^{r+l}$. Последнее равенство и следует понимать как то, что α удовлетворяе[...] исходным граничным условиям.

Теорема 1. *Для того чтобы краевая задача* $\mathcal{L}[u] = f$ ($f \in W_2^{-r}$, $u \in W_2^r$ (гр) *имела обобщенное решение, необходимо и достаточно, чтоб[...]* $(f, v)_0 = 0$ *для всех* $v \in W_2^{-r}$ (гр)$^+$, *удовлетворяющих уравнению* $\mathcal{L}^+[v] = 0$.

2°. Рассмотрим обобщенное решение φ краевой задачи $\mathcal{L}[u] = f$ ($f \in W_2^{-r}$), $u \in W_2^r$ (гр). Будем говорить, что φ совпадает с некоторой обоб[...]щенной функцией $\alpha \in W_2^{-l}$ ($l \geqslant 0$), если для любой аппроксимирующе[...] последовательности u_n при любом $v \in W_2^r$ (гр)$^+ \cap W_2^{r+l}$ $(u_n, \mathcal{L}^+[v])_0 \to (\alpha, \mathcal{L}^+[v])_0$ и, следовательно, $(\alpha, \mathcal{L}^+[v])_0 = (f, v)_0$. Если эти соотношени[...] справедливы лишь на более узком множестве $v \in W_2^r$ (гр)$_1^+ \cap W_2^{r+l}$, г[...] W_2^r (гр)$_1 \supseteq W_2^r$ (гр), то мы будем говорить о совпадении φ с α лишь вплот[...] до граничных условий (гр)$_1$.

Теорема 2. *Если при некоторых* $l, m \geqslant 0$, $m \leqslant r + l$

$$\|\mathcal{L}^+[v]\|_l \geqslant C\|v\|_m \quad (C > 0,\ v \in W_2^r\ (\text{гр})_1^+ \cap W_2^{r+l}), \tag{1}$$

то обобщенное решение рассматриваемой краевой задачи, где $f \in W_2^{-q}$, $q = \min(r, m)$, *совпадает вплоть до граничных условий* (гр)$_1$ *с обобщенно[...] функцией* $\alpha \in W_2^{-l}$. *Если* (1) *справедливо при* $m = r$ *и* $\mathcal{L}^+[W_2^r(\text{гр})_1^+ \cap W_2^{r+l}] = W_2^l$, *то любая аппроксимирующая последовательность и сходится к [...] в* W_2^{-l}.

Если в предыдущем определении W_2^r (гр)$^+$ заменено на $\overset{0}{W_2^r}$, то м[...] будем говорить о совпадении φ с α внутри области G. Естественны[...] образом определяется также совпадение φ с α на некоторой части G. Теорема 2 сохраняется и в этих случаях.

Таким образом для краевой задачи $\mathcal{L}[u] = f$ с граничным условие[...] (гр) мы получаем следующую картину: если $(f, v)_0 = 0$ для всех решени[...] $v \in W_2^r$ (гр)$^+$ уравнения $\mathcal{L}^+[v] = 0$, то краевая задача имеет обобщенно[...] решение φ. Если для функций из W_2^r (гр)$^+ \cap W_2^{r+l}$ будет справедливо не[...]равенство (1), то решение φ будет совпадать с обобщенной функцией[...] Если (1) будет выполняться лишь на соответствующих более узких клас[...]сах функций, то такое совпадение будет иметь место только вплоть д[...] граничных условий (гр)$_1$ или внутри области или на ее части.

3°. В заметке ([1]) были приведены примеры задач, разрешимых в обоб[...]щенном смысле. Мы укажем некоторые классы уравнений, для которы[...]

---

* Более общо можно было бы рассматривать сходимость не в W_2^{-r}, а в некоторо[...] W_2^k; на этих вопросах мы здесь останавливаться не будем. Мы не будем также ка[...]саться единственности решения задачи.

праведливы неравенства вида (1); для таких уравнений решения задач той или иной мере совпадают с обобщенными функциями.

1. В случае уравнения с постоянными коэффициентами решение любой раевой задачи внутри области совпадает с обобщенной функцией из W_2^{-m}, если $f \in W_2^{-m}$ $(0 \leqslant m \leqslant r)$. В самом деле, для этого достаточно оказать неравенство $\| \mathcal{L}^+ [v] \|_m \geqslant C \| v \|_m$ $(v \in \overset{0}{W}{}_2^r \cap W_2^{r+m})$. Но оно при $m = 0$ становлено Хёрмандером ([2]), а при $m > 0$ легко следует из неравенства ри $m = 0$.

2. Пусть по-прежнему коэффициенты у $\mathcal{L}$ постоянны. Обозначим

$$\mathcal{L}(\xi) = \sum_{|\alpha| \leqslant r} a_\alpha \xi_1^{\alpha_1} \ldots \xi_n^{\alpha_n}, \quad \widetilde{\mathcal{L}}(\xi) = \left(\sum_{|\beta| \leqslant r} \left| \frac{\partial^{|\beta|}}{\partial \xi_1^{\beta_1} \ldots \partial \xi_n^{\beta_n}} \mathcal{L}(\xi) \right|^2 \right)^{1/2}$$

$$(\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n), \quad \bar{\xi}_j = \xi_j).$$

редположим, что существует такое s $(0 \leqslant s \leqslant r)$, что для любого полиома $P(\xi)$ степени $\leqslant s$ отношение $P(\xi) / \widetilde{\mathcal{L}}(\xi)$ для всех ξ ограничено. огда из одной теоремы Хёрмандера (([2]), теорема 2.2) следует, что при $\geqslant 0$ справедлива оценка $\| \mathcal{L}^+ [v] \|_l \geqslant C \| v \|_{l+s}$ $(v \in \overset{0}{W}{}_2^r \cap W_2^{r+l})$. Поэтому реение любой краевой задачи внутри области совпадает с обобщенной ункцией из W_2^{-l}, если $f \in W_2^{-q}$, где $q = \min(r, l+s)$.

3. Легко убедиться, что для выражения $\mathcal{L}$, фигурирующего в задах 4), 5) и 6) заметки ([1]), справедливо неравенство $\| \mathcal{L}^+ [v] \|_0 \geqslant C \| v \|_0$ а функциях $v \in W_2^2$, удовлетворяющих сопряженным к заданным граничым условиям. Поэтому решения этих задач совпадают вплоть до расиатриваемых граничных условий с функциями из L_2, если $f \in L_2$.

4. Вывод неравенства (1) для функций, удовлетворяющих граничным словиям, как правило, весьма затруднителен, так как характер допустиых областей и граничных условий зависит от вида дифференциального ыражения (см. в связи с этим также ([3], [4])). Сейчас мы приведем один рием установления неравенства (1) для операторов с постоянными коэфициентами; для простоты ограничимся выражением $\mathcal{L} = \partial^2 / \partial x_1^2 - \partial^2 / \partial x_2^2$. удем рассматривать векторы $x = (x_1, x_2)$ двумерной плоскости; (x, y) — алярное произведение в ней; вектор называется x_1-подобным, если он ежит внутри горизонтального угла, образованного характеристиками выраения $\mathcal{L}$; аналогично определяется x_2-подобный вектор. Если $x = (x_1, x_2)$, $x' = (x_1, -x_2)$, $x^* = (-x_2, x_1)$.

Ниже мы будем проводить интегрирование по частям, добиваясь, тобы каждый интеграл вида $\int\limits_G \frac{\partial^2 v}{\partial x_j^2} x_k \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_l} dx$ (j, k и l частично или полостью могут совпадать) был преобразован в интеграл $\int\limits_G \frac{\partial v}{\partial x_l} x_k \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial x_j^2} dx$ люс дополнительные члены, причем интегрировать по частям каждый з нужно так, чтобы третьи производные не появлялись. На этом пути трудно получить равенство (G — произвольная область; $\nu(x)$ — орт внешй нормали; ρ и σ — произвольные орты):

$$2 \operatorname{Re} \int\limits_G (\mathcal{L} v)(x) (\rho, x) \frac{\partial \bar{v}}{\partial \sigma} dx =$$

$$= -(\rho, \sigma') \int\limits_G \left(\left| \frac{\partial v}{\partial x_1} \right|^2 + \left| \frac{\partial v}{\partial x_2} \right|^2 \right) dx + (\rho, \sigma^*) 2 \operatorname{Re} \int\limits_G \frac{\partial v}{\partial x_1} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2} dx + I_{\text{гр}},$$

$$I_{\text{гр}} = \int\limits_\Gamma \left(\left| \frac{\partial v}{\partial x_1} \right|^2 + \left| \frac{\partial v}{\partial x_2} \right|^2 \right) (\rho, x) (\sigma, \nu'(x)) dx + 2 \operatorname{Re} \int\limits_\Gamma \frac{\partial v}{\partial x_1} \frac{\partial v}{\partial x_2} (\rho, x) (\sigma, \nu^*(x)) dx. \quad (2)$$

Отсюда для ρ и σ, одновременно x_1- или x_2-подобных, можно получи[ть] неравенство

$$\left\| \frac{\partial v}{\partial x_1} \right\|_0^2 + \left\| \frac{\partial v}{\partial x_2} \right\|_0^2 \leqslant C_{\rho,\,\sigma} \| \mathcal{L}[v] \|_0^2, \quad (\ldots)$$

если только $I_{\text{гр}} = 0$.

Выберем теперь область G и граничные условия так, чтобы $I_{\text{гр}} =$ [0]. Для этого можно поступить следующим образом: пусть Γ состоит [из] отрезка Γ_1 x_1-подобной прямой, проходящей через (0, 0), из отрезков Γ[$_2$,] Γ_3 двух параллельных x_2-подобных прямых и замыкающей кривой Γ[$_4$]. Граничные условия: $v\big|_{\Gamma_1}$ снято, $\left.\frac{\partial v}{\partial x_1}\right|_{\Gamma_2 \cup \Gamma_3} = 0$, $v\big|_{\Gamma_4} = \left.\frac{\partial v}{\partial \nu}\right|_{\Gamma_4} = 0$. Если в (...) выбрать $\rho \perp \Gamma_1$ и $\sigma = \eta'$, где η — орт вдоль Γ_2 и Γ_3, то получим $I_{\text{гр}} =$ [0] и (3) будет справедливо. Из (3) благодаря соотношению $v\,|_{\Gamma_4} = 0$ закл[ю]чаем, что

$$\| \mathcal{L}[v] \|_0 \geqslant C \| v \|_1 \quad (\ldots)$$

на всех $v \in W_2^2$, удовлетворяющих указанным граничным условиям.

Приведенные граничные условия (если только Γ_4 не содержит куск[ов] характеристик) являются сопряженными к условиям $u\big|_{\Gamma_1} = \left.\frac{\partial u}{\partial \nu}\right|_{\Gamma_1} =$ [0], $u\big|_{\Gamma_4}$ снято, $\left.\frac{\partial u}{\partial \mu} + h \frac{\partial u}{\partial \eta}\right|_{\Gamma_2 \cup \Gamma_3} = 0$. Здесь $\mu = \nu'$ — орт конормали, h — к[о]эффициент при η в разложении μ по направлениям Ox_1 и η. Благодаря (...) заключаем, что *существует обобщенное решение из L_2 краевой зада[чи] для уравнения $\mathcal{L}[u] = f$ ($f \in W_2^{-1}$) в «скошенной» по отношению к обы[ч]ной области с приведенными граничными условиями*. Напомним, что п[од] обобщенным решением в этом случае следует понимать функцию $\alpha(x) \in$ (...) такую, что $(\alpha, \mathcal{L}[v])_0 = (f, v)_0$ для всех $v \in W_2^2$ (гр)$^+$.

Отметим, что можно и при некоторых других областях и граничн[ых] условиях добиться равенства $I_{\text{гр}} = 0$; это опять даст разрешимость со[от]ветствующих краевых задач.

Институт математики
Академии наук УССР

Поступило
23 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. М. Березанский, ДАН, 122, № 6 (1958). [2] L. Hörmander, A[cta] Math., 94, № 3—4 (1955). [3] L. Hörmander, Acta Math., 99, № 3—4 (195[8]). [4] K. O. Friedrichs, Comm. Pure and Appl. Math., 11, № 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

О. В. БЕСОВ

О НЕКОТОРОМ СЕМЕЙСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОСТРАНСТВ. ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ И ПРОДОЛЖЕНИЯ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 III 1959*)

В этой заметке мы рассматриваем семейство $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ функциональ-ых пространств. Отдельное функциональное пространство $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ дается произвольной системой чисел p $(1 \leqslant p \leqslant \infty)$, θ $(1 \leqslant \theta < \infty)$ $r_i > 0$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Мы показываем, что для $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ имеют место оремы вложения, формулируемые в точности так же, как теоремы М. Никольского для введенных им пространств $H_p^{(r_1,\ldots,r_n)}$. В то же емя пространства $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ интересны тем, что они, в частности, при $= 2$ и $r_1 = \ldots = r_n = l$ $(l = 1, 2, \ldots)$ совпадают с пространствами Л. Соболева; при $p = 2$ и произвольных $r_i > 0$, а также в некоторых учаях при $1 < p < \infty$ — с пространствами, рассмотренными Л. Н. Сло-децким.

Пусть R_n обозначает n-мерное пространство точек, $\mathbf{p} = (x_1, \ldots, x_n)$, пусть $f(x_1, \ldots, x_n) = f(\mathbf{p}) \in L_p$ $(1 \leqslant p \leqslant \infty)$, т. е.

$$\|f\|_{L_p} = \left\{ \int\limits_{R_n} |f(\mathbf{p})|^p dv \right\}^{1/p} < \infty \quad \text{при } 1 \leqslant p < \infty,$$

$$\|f\|_{L_\infty} = \operatorname*{vrai\,sup}_{\mathbf{p} \in R_n} |f(\mathbf{p})| < \infty.$$

Обозначим

$$E_{\nu_1,\ldots,\nu_n}(f)_p = \inf_{g_{\nu_1,\ldots,\nu_n}} \|f - g_{\nu_1,\ldots,\nu_n}\|_{L_p},$$

е нижняя грань распространена на всевозможные целые функции $_{\ldots,\nu_n}$ степеней $\nu_1, \ldots, \nu_n$ соответственно по $x_1, \ldots, x_n$. Положим еще

$$\omega_k(f, t\mathbf{e}_i)_p = \sup_{|h| \leqslant t} \|\Delta_{x_i}^k(f, h)\|_{L_p} = \sup_{|h| \leqslant t} \left\| \sum_{\nu=0}^{k} (-1)^{k-\nu} C_k^\nu f(\mathbf{p} + \nu h \mathbf{e}_i) \right\|_{L_p},$$

е $\mathbf{e}_i$ — единичный вектор, направленный по оси x_i. Пусть $\theta = \theta(p) \geqslant 1$ — убывающая для $1 \leqslant p < \infty$ функция. Если $\lim\limits_{p \to \infty} \theta(p) = A < \infty$, то будем итать, что $\theta(p)$ определена и при $p = \infty$, причем так, что $A \leqslant \theta(\infty) < \infty$. сть также $r_i > 0$, $r_i = \bar{r}_i + \alpha_i$, где $\bar{r}_i$ — целое, $0 < \alpha_i \leqslant 1$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$.

Определение. Будем говорить, что функция f принадлежит функ-ональному пространству $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$, если она имеет интегрируемые в епени p $(1 \leqslant p \leqslant \infty)$ на R_n частные, обобщенные в смысле С. Л. Собо-ва, несмешанные производные $\partial^k f / \partial x_i^k$ $(k = 0, 1, \ldots, \bar{r}_i;\ i = 1, 2, \ldots, n)$

и при этом

$$\|f\|B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}=\|f\|_L+\sum_{i=1}^{n}\left\{\int_0^1\frac{\omega_{1+[\alpha\ ]}^{\theta}\left(\partial^{\bar{r}_i}f/\partial x_i^{r_i},\ te_i\right)_p}{t^{\theta\alpha_i+1}}\,dt\right\}^{1/\theta}<\infty.$$

Теорема 1. *Число*

$$\|f\|_{L_p}+\left\{\sum_{k=0}^{\infty}b^{k\theta}E^{\theta}_{a_1^k,\ldots,a_n^k}(f)_p\right\}^{1/\theta},$$

где $a_i^{r_i}=b>1$ $(i=1,2,\ldots,n)$, *является нормой в пространстве* $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$, *эквивалентной норме* $\|f\|_{B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}}$.

При доказательстве этой теоремы используется представление функци в виде ряда, построенного с помощью целых функций наилучшего при ближения, оценки С. М. Никольского ((1), стр. 248) и А. С. Джафарова (3 Теорема 1 позволяет свести изучение пространств $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ к изучени характера убывания наилучших приближений функций, подобно том как это сделано у С. М. Никольского в (1, 2) для пространств $H_p^{(r_1,\ldots,r_n)}$

Теорема 2. *Пространства* $B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ *являются* B-*пространствам*

Теорема 3. *Пусть* $1\leqslant p\leqslant p'\leqslant\infty$, $1\leqslant m\leqslant n$, $\lambda=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i$, $\varkappa=1-$

$$-\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p'}\right)\sum_1^m\frac{1}{r_i}-\frac{1}{p}\sum_{m+1}^{n}\frac{1}{r_i}-\sum_1^n\frac{\lambda_i}{r_i}>0.$$

Тогда, если $f(x_1,\ldots,x_n)\in B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}$, *то*

$$\psi(x_1,\ldots,x_m)=\frac{\partial^{\lambda}}{\partial x_1^{\lambda_1}\ldots\partial x_n^{\lambda_n}}f(x_1,\ldots,x_m,x_{m+1}^0,\ldots,x_n^0)\in B_{p',\theta'}^{(\rho_1,\ldots,\rho_m)}$$

при любых фиксированных $x_{m+1}^0,\ldots,x_n^0$, *где* $\theta'=\theta(p')$, $\rho_i=r_i\varkappa$ $(i=1,2,\ldots,n$ *причем имеет место неравенство*

$$\|\psi\|_{B_{p',\theta'}^{(\rho_1,\ldots,\rho_m)}}\leqslant c\|f\|_{B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}},$$

где c *не зависит от* f.

При доказательстве этой теоремы существенно используются нераве ства С. М. Никольского ((1), стр. 248, 252 и 254).

Теорема 4. *Пусть заданы положительные числа* r_i $(i=1,2,\ldots,$ *и всевозможные системы* (λ) *неотрицательных целых чисел* $\lambda_{m+1},\ldots,$ *для которых*

$$\varkappa^{(\lambda)}=1-\sum_{j=m+1}^{n}\frac{\lambda_j}{r_j}-\frac{1}{p}\sum_{j=m+1}^{n}\frac{1}{r_j}>0.$$

Пусть, кроме того, каждой системе (λ) *приведена в соответст функция* m *переменных* $\varphi_{(\lambda)}(x_1,\ldots,x_m)\in B_{p,\theta}^{(\rho_1^{(\lambda)},\ldots,\rho_m^{(\lambda)})}$, $\rho_i^{(\lambda)}=r_i\varkappa^{(\lambda)}$.

Тогда можно построить функцию $f(x_1,\ldots,x_n)$ *от* n *переменны обладающую следующими свойствами:*

$$f\in B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)},\quad\frac{\partial^{\lambda}f(x_1,\ldots,x_m,0,\ldots,0)}{\partial x_{m+1}^{\lambda_{m+1}}\ldots\partial x_n^{\lambda_n}}=\varphi_{(\lambda)}(x_1,\ldots,x_m),$$

$$\|f\|_{B_{p,\theta}^{(r_1,\ldots,r_n)}}\leqslant c\sum_{(\lambda)}\|\varphi_{(\lambda)}\|_{B_{p,\theta}^{(\rho_1^{(\lambda)},\ldots,\rho_m^{(\lambda)})}},$$

где c *не зависит от функций* $\varphi_{(\lambda)}$.

Доказательство теоремы 4 проводится методом С. М. Никольского — едставления функции суммой ряда и продолжения каждого члена ряда м. ([2]), стр. 296).

Теорема 5. *Пространство* $B_{2,2}^{(r_1, \ldots, r_n)}$ *совпадает с точностью до* вивалентности норм с пространством $W_{x_1, \ldots, x_n, 2}^{(r_1, \ldots, r_n)}(R_n)$ *Соболева (по* ерминологии *([4]))*.

Отсюда следует, что теоремы 3 и 4 содержат как частный случай оремы Л. Н. Слободецкого для пространств $W_{x_1, \ldots, x_n, 2}^{(r_1, \ldots, r_n)}(R_n)$.

Теорема 6. *Пусть* l — *натуральное число*, $1 < p < \infty$, $f = f(x_1, \ldots, x_n) \in W_p^{(l)}(0 < x_n < 1)$.

Тогда при $k = 0, 1, \ldots, l-1$ *нормальные производные* $\partial^k f / \partial x_n^k$ *при* $x_n = 0$ к *функции* $x_1, \ldots, x_{n-1}$ *принадлежат пространствам* $B_{p,p}^{\left(l-k-\frac{1}{p}, \ldots, l-k-\frac{1}{p}\right)}$. *ри этом*

$$\left\| \frac{\partial^k f}{\partial x_n^k} \right\|_{B_{p,p}^{\left(l-k-\frac{1}{p}, \ldots, l-k-\frac{1}{p}\right)}} \leqslant c \| f \|_{W_p^{(l)}(0<x_n<1)},$$

е c *не зависит от* f.

Замечание 1. Верно и обратное утверждение (см. ([6], [7])).

Теоремы 6 и 3 дают возможность охарактеризовать дифференциальные ойства функции $f \in W_p^{(l)}(R_n)$ на гиперплоскости m измерений ($m \leqslant n-1$), е m определяется в соответствии с условиями этих теорем.

Замечание 2. Все теоремы сохраняются, если вместо $B_{p,\theta}^{(r_1, \ldots, r_n)}$ ссматривать пространства периодических по всем переменным функций соответствующим образом введенной нормой и наилучшие приближения и помощи тригонометрических полиномов.

Полученные результаты могут быть соответствующим образом распространены на некоторый класс областей n-мерного пространства.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **38**, 244 951). [2] С. М. Никольский, Матем. сборн., **33** (75), 2, 261 (1953). [3] А. С. Джаа р о в, Тр. Азерб. гос. пед. инст., **2**, 110 (1955). [4] Л. Н. Слободецкий, ДАН, 8, № 2, 243 (1958). [5] Л. Н. Слободецкий, ДАН, **120**, № 3, 468 (1958). Л. Н. Слободецкий, ДАН, **123**, № 4, 616 (1958). [7] E. Gagliardo, Rend. m. Mat. di Padova, **27** (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

М. С. БРОДСКИЙ

ОБ ИНТЕГРАЛЬНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ ОГРАНИЧЕННЫХ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ С ВЕЩЕСТВЕННЫМ СПЕКТРОМ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 III 1959*)

Линейный ограниченный оператор A, действующий в гильбертовом пространстве H, будем относить к классу Ω_R, если он обладает следующими свойствами: 1) весь спектр оператора A лежит на вещественной оси; 2) $\frac{A-A^*}{i}$ — вполне непрерывный оператор; 3) сумма модулей собственных чисел оператора $\frac{A-A^*}{i}$ конечна; 4) A — простой оператор, т. е. H совпадает с замыканием линейной оболочки всех векторов вида $A^n f$ $\left(n=0, 1, 2, \ldots; f \in \frac{A-A^*}{i} H\right)$.

Расширим H до некоторого гильбертова пространства $\widetilde{H} = H \oplus H_0$. Оператор $\widetilde{A}$, действующий в $\widetilde{H}$, будем называть простым расширением оператора A, если подпространства H и H_0 для него инвариантны и если $\widetilde{A}$ порождает в H оператор A, а в H_0 — некоторый эрмитов оператор. Каждый оператор, удовлетворяющий условиям 1), 2), 3), но не удовлетворяющий условию 4), является простым расширением оператора класса Ω_R.

Пусть $A \in \Omega_R$. Обозначим через $r\,(\leqslant \infty)$ размерность неэрмитова подпространства $\overline{\frac{A-A^*}{i} H}$ и рассмотрим пространство $L_2^{(r)}$, элементами которого являются матрицы $f(x) = \| f_1(x)\, f_2(x) \ldots f_r(x) \|$, заданные на промежутке $[0, l]$, где l — сумма модулей собственных чисел оператора $\frac{A-A^*}{i}$ и удовлетворяющие условию $\int\limits_0^l f(x) f^*(x)\, dx < \infty$. Скалярное произведение в $L_2^{(r)}$ определим равенством $(f(x), g(x)) = \int\limits_0^l f(x) g^*(x)\, dx$. Согласно теореме М. С. Лившица ([1,2]) некоторое простое расширение $\widetilde{A}$ оператора A унитарно эквивалентно действующему в $L_2^{(r)}$ оператору

$$\widetilde{B} f(x) = f(x)\,\alpha(x) + i \int\limits_x^l f(t)\, \Pi(t)\, dt J \Pi^*(x), \tag{1}$$

где $\alpha(x)$ — ограниченная неубывающая функция; $\Pi(x) = \| \pi_{ij}(x) \|$ — квадратная матрица r-го порядка, удовлетворяющая условиям

$$\mathrm{sp}\,[\Pi^*(x)\,\Pi(x)] \equiv 1, \quad \int\limits_0^l \Pi^*(x)\,\Pi(x)\, dx = \begin{Vmatrix} p_1^2 & & & \\ & p_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & p_r^2 \end{Vmatrix}, \tag{2}$$

$J = \| j_{\alpha\beta} \|$ — диагональная матрица, у которой каждый элемент главной агонали равен либо $+1$, либо -1. Заметим, что

$$\frac{\widetilde{B} - \widetilde{B}^*}{i} = \int_0^l f(t)\,\Pi(t)\,dt\,J\Pi^*(x) =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{r} (f, h_\alpha)\, j_\alpha h_\alpha \quad (j_\alpha = j_{\alpha\alpha},\ h_\alpha(x) = \| \overline{\pi}_{1\alpha}(x)\, \overline{\pi}_{2\alpha}(x) \ldots \overline{\pi}_{r\alpha}(x) \|). \tag{3}$$

1. Оператор $\widetilde{B}$ представляет собой приведенную к треугольной форме одель оператора $\widetilde{A}$. Ниже указывается треугольная форма записи посредственно для оператора $\widetilde{A}$.

Пусть $F(x)$ $(0 \leqslant x \leqslant l)$ — проекционный оператор в $L_2^{(r)}$, относящий векру $h(t)$ вектор

$$F(x)\,h(t) = \begin{cases} h(t), & 0 \leqslant t \leqslant x, \\ 0, & x < t \leqslant l. \end{cases}$$

Вводя обозначения

$$\widetilde{B}_1 f(x) = f(x)\,\alpha(x), \quad \widetilde{B}_2 f(x) = \int_x^l f(t)\,\Pi(t)\,dt\,J\Pi^*(x),$$

лучим

$$(\widetilde{B}_1 f, g) = \int_0^l \alpha(x)\,f(x)\,g^*(x)\,dx = \int_0^l \alpha(x)\,d\int_0^x f(t)\,g^*(t)\,dt =$$

$$= \int_0^l \alpha(x)\,d\,(F(x)\,f, g) = \left(\int_0^l \alpha(x)\,dF(x)\,f, g\right);$$

$$(\widetilde{B}_2 f, g) = \int_0^l \int_x^l f(t)\,\Pi(t)\,dt\,J\Pi^*(x)\,g^*(x)\,dx =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{r} \int_0^l \int_x^l f(t)\,h_\alpha^*(t)\,dt\,j_\alpha h_\alpha(x)\,g^*(x)\,dx =$$

$$\sum_{\alpha=1}^{r} \int_0^l f(x)\,h_\alpha^*(x)\,j_\alpha \int_0^x h_\alpha(t) g^*(t) dt\,dx = \sum_{\alpha=1}^{r} \int_0^l \int_0^x h_\alpha(t)\,g^*(t)\,dt\,j_\alpha\,d\int_0^x f(t)\,h_\alpha^*(t)\,dt =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{r} \int_0^l (F(x)\,h_\alpha, g)\,j_\alpha\,d\,(F(x)\,f, h_\alpha) = \left(\int_0^l F(x)\,\frac{\widetilde{B} - \widetilde{B}^*}{i}\,dF(x)\,f, g\right).$$

Таким образом,

$$\widetilde{B} = \int_0^l \alpha(x)\,dF(x) + i\int_0^l F(x)\,\frac{\widetilde{B} - \widetilde{B}^*}{i}\,dF(x)\ {}^*. \tag{4}$$

---

* Легко проверить, что интегральные суммы

$$\sum_{k=1}^{n} \alpha(\xi_k)\,(F(x_k) - F(x_{k-1})) \quad (0 = x_0 < x_1 < \ldots < x_n = l,\ x_{k-1} \leqslant \xi_k \leqslant x_k)$$

ятся сильно, а интегральные суммы

$$\sum_{k=1}^{n} F(\xi_k)\,\frac{\widetilde{B} - \widetilde{B}^*}{i}\,(F(x_k) - F(x_{k-1}))$$

омерно при $\max(x_k - x_{k-1}) \to 0$.

В силу (2) и (3) векторы $e_\alpha = \frac{h_\alpha}{p_\alpha}$ образуют ортонормированный бази… собственных векторов оператора $\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}$ в подпространстве $\overline{\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i} L_2^{(r)}}$ причем

$$\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i} e_\alpha = j_\alpha p_\alpha^2 e_\alpha.$$

Следовательно,

$$\operatorname{sp}\left\{\left|\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}\right|^{1/2} F(x)\left|\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}\right|^{1/2}\right\} = \sum_{\alpha=1}^{r}\left(\left|\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}\right|^{1/2} F(x)\left|\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}\right|^{1/2} e_\alpha, e_\alpha\right) =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{r} (F(x) h_\alpha, h_\alpha) = \operatorname{sp}\int_0^x \Pi^*(x)\,\Pi(x)\,dx = x. \quad (…$$

Теорема. *Если A — оператор класса Ω_R, то существует такое е… простое расширение $\widetilde{A}$, что*

$$\widetilde{A} = \int_0^l \alpha(x)\,dE(x) + i\int_0^l E(x)\,\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}\,dE(x), \quad (…$$

где l — сумма модулей собственных чисел оператора $\frac{A-A^*}{i}$; $\alpha(x)$ — огр… ниченная неубывающая функция; $E(x)$ — абсолютное непрерывное орт… гональное разложение единицы, удовлетворяющее условию

$$\operatorname{sp}\left\{\left|\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}\right|^{1/2} E(x)\left|\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}\right|^{1/2}\right\} = \operatorname{sp}\left\{\left|\frac{A-A^*}{i}\right|^{1/2} E(x)\left|\frac{A-A^*}{i}\right|^{1/2}\right\} = x. \quad (…$$

Доказательство. Так как $\widetilde{A} = U^{-1}\widetilde{B}U$, где U — некоторое изометр… ческое отображение пространства $\widetilde{H}$ на $L_2^{(r)}$, то, в силу (4):

$$\widetilde{A} = \int_0^l \alpha(x)\,d(U^{-1}F(x)U) + i\int_0^l U^{-1}F(x)U\left(U^{-1}\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}U\right)d(U^{-1}F(x)U).$$

Полагая $E(x) = U^{-1}F(x)U$ и заметив, что $U^{-1}\frac{\widetilde{B}-\widetilde{B}^*}{i}U = \frac{A-A^*}{i}$, по… чим формулу (6). Очевидно, что $E(x)$ — ортогональное разложение еди… цы в пространстве $\widetilde{H}$. Кроме того,

$$(E(x)f, g) = (F(x)Uf, Ug) = \int_0^x Uf\,(Ug)^*\,dt$$

и, следовательно, $E(x)$ — абсолютно непрерывная функция. Равенство … легко следует из (5). Теорема доказана.

В силу соотношения

$$\widetilde{A}E(x) = \int_0^x \alpha(t)\,dE(t) + i\int_0^x E(t)\,\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}\,dE(t)$$

юлняется равенство $E(x)\widetilde{A}E(x)=\widetilde{A}E(x)$. Таким образом, подпро-анство, на которое проектирует оператор $E(x)$ $(0\leqslant x\leqslant l)$, инвариантно осительно $\widetilde{A}$. Если спектр оператора A состоит из одной лишь точки 0, $\alpha(x)\equiv 0$ [1, 2] и

$$\widetilde{A}=i\int_0^l E(x)\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}\,dE(x)$$

лне непрерывный оператор с тем же спектром.

Отметим, что формулы (6) и (7) можно получить и не пользуясь елью (1).

2. Оператор (6) действует в пространстве $\widetilde{H}=H\oplus H_0$ и является про-м расширением действующего в H простого оператора A. Так как $\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}=\frac{A-A^*}{i}P$, где P — оператор проектирования на подпростран-о H, то

$$=\int_0^l \alpha(x)\,dE_0(x)+i\int_0^l E_0(x)\frac{A-A^*}{i}\,dE_0(x)\quad (E_0(x)f=PE(x)Pf,\ f\in H). \quad (8)$$

Разложение единицы $E_0(x)$ уже не является, вообще говоря, ортого-ьным и подлежит дальнейшему изучению. Однако в одном важном тном случае можно утверждать, что $E_0(x)$ — проекционный оператор любом x. Именно, пусть $\frac{A-A^*}{i}>0$ и 0 является единственной точ-спектра оператора A. Тогда подпространство H_0 состоит из тех и ько тех векторов, для которых $\widetilde{A}^*f=0$, и поэтому

$$E(x)\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}E(x)f,\ f\Big)=\frac{1}{i}[(\widetilde{A}E(x)f,\ f)-(E(x)\widetilde{A}^*f,\ f)]=0\quad (f\in H_0).$$

Таким образом,

$$\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}E(x)f=0\quad (f\in H_0)$$

следовательно,

$$\widetilde{A}E(x)f=i\int_0^x E(x)\frac{\widetilde{A}-\widetilde{A}^*}{i}\,dE(x)f=0\quad (f\in H_0).$$

Последнее равенство означает, что

$$(f,\ E(x)\widetilde{A}^*h)=0\quad (f\in H_0,\ h\in\widetilde{H}).$$

как в рассматриваемом случае множество $\widetilde{A}^*\widetilde{H}=A^*H$ плотно в H, $E(x)H\subset H$, $E_0^2(x)=(PE(x)P)^2=E_0(x)$ и $E_0(x)$ — проекционный опе-ор.

Одесский государственный
педагогический институт
им. А. Д. Ушинского

Поступило
11 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Лившиц, Матем. сборн., **34** (76), 145 (1954). [2] М. С. Бродский, С. Лившиц, Усп. матем. наук, **13**, в. (79), 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИК

Академик А. А. ДОРОДНИЦЫН

К ЗАДАЧЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ И СОБСТВЕНН ВЕКТОРОВ МАТРИЦ

Пусть задана симметричная матрица $C = A + \varepsilon B$ n-го порядка:

$$C = \| c_{ik} \|, \quad A = \| a_{ik} \|, \quad B = \| b_{ik} \|,$$

$$c_{ik} = c_{ki}, \quad a_{ik} = a_{ki}, \quad b_{ik} = b_{ki},$$

$$i = k = 1, 2, \ldots, n.$$

Предположим, что собственные значения и векторы матрицы A извест причем собственные значения все различны.

Один из методов определения собственных чисел и векторов осно на теории возмущений, т. е. разложении этих величин в ряды по сте ням ε. Однако применение теории возмущений ограничивается достато малыми значениями ε, так как при некоторых значениях ε ряды ста вятся расходящимися, хотя на пути от $\varepsilon = 0$ до данного значени собственные числа и векторы, рассматриваемые как функции параметр не имеют особенностей. Но даже и в том случае, если ряд сходится, числение большого числа членов разложения может оказаться оч трудоемким.

Уравнению для собственных чисел и собственных векторов мож сопоставить эквивалентную систему дифференциальных уравнений. Д ствительно, рассматривая собственные значения и векторы как функ параметра ε, имеем:

$$(A + \varepsilon B)\, \mathbf{x}_i(\varepsilon) = \lambda_i(\varepsilon)\, \mathbf{x}_i(\varepsilon), \quad (\mathbf{x}_i(\varepsilon) \cdot \mathbf{x}_i(\varepsilon)) = 1,$$

где $\mathbf{x}_i$ — собственный нормированный вектор, соответствующий собст ному значению λ_i.

Дифференцируя по ε, будем иметь

$$(A + \varepsilon B) \frac{d\mathbf{x}_i}{d\varepsilon} + B\mathbf{x}_i(\varepsilon) = \lambda_i(\varepsilon) \frac{d\mathbf{x}_i}{d\varepsilon} + \frac{d\lambda_i}{d\varepsilon} \mathbf{x}_i;$$

$$\left(\mathbf{x}_i \cdot \frac{d\mathbf{x}_i}{d\varepsilon} \right) = 0.$$

Если при данном значении ε все λ_i различны, то производные $d\lambda_i / d\varepsilon$ $d\mathbf{x}_i / d\varepsilon$ конечны; отсюда следует равенство нулю скалярного прои дения

$$\left(\mathbf{x}_i \cdot \left(\frac{d\lambda_i}{d\varepsilon} \mathbf{x}_i - B\mathbf{x}_i \right) \right) = 0,$$

т. е.

$$\frac{d\lambda_i}{d\varepsilon} = (\mathbf{x}_i \cdot B\mathbf{x}_i),$$

из условия ортогональности (3)

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{d\varepsilon} = {\sum_k}' \frac{(\mathbf{x}_k(\varepsilon)\cdot B\,\mathbf{x}_i(\varepsilon))}{\lambda_i(\varepsilon)-\lambda_k(\varepsilon)}\,\mathbf{x}_k(\varepsilon) \qquad (5)$$

штрих означает, что $i \neq k$).

Таким образом, собственные числа и собственные векторы удовлетво-рют системе дифференциальных уравнений (4), (5). Обратно, если для кого-то значения ε (скажем, $\varepsilon = 0$) мы возьмем для λ_i и $\mathbf{x}_i$ собственные исла и собственные векторы матрицы C при этом значении ε, то из динственности решения системы (4), (5) при заданных начальных усло-иях следует, что решение этой системы действительно дает собственные исла и собственные векторы матрицы C.

Но решение системы (4), (5) можно получить одним из известных етодов, например методом Эйлера, причем этот метод будет сходиться лоть до особой точки.

Отсюда легко получаем ряд численных схем определения собственных исел и собственных значений, например:

I. Метод Эйлера. Разбиваем промежуток изменения ε на m отрез-в длиной h ($h = \varepsilon/m$). Обозначая через C_ν матрицу C при $\varepsilon = \nu h$; $\mathbf{x}_i^\nu$ — соответствующие собственные значения и собственные векторы, дем иметь

$$\lambda_i^\nu = \lambda_i^{\nu-1} + h\,(\mathbf{x}_i^{\nu-1}\cdot B\,\mathbf{x}_i^{\nu-1}), \qquad \mathbf{x}_i^\nu = \mathbf{x}_i^{\nu-1} + h{\sum_k}' \frac{(\mathbf{x}_k^{\nu-1}\cdot B\,\mathbf{x}_i^{\nu-1})}{\lambda_i^{\nu-1}-\lambda_k^{\nu-1}}\,\mathbf{x}_k^{\nu-1}. \qquad (6)$$

II. Метод Эйлера с уточнением. Вычислив по формуле (6) рвые приближения для λ_i^ν и $\mathbf{x}_i^\nu$ (обозначим их через $'\lambda_i^\nu{}'\mathbf{x}_i^\nu$), уточняем лее эти значения по формулам

$$\begin{gathered}\lambda_i^\nu = \lambda_i^{\nu-1} + \frac{h}{2}\{(\mathbf{x}_i^{\nu-1}\cdot B\,\mathbf{x}_i^{\nu-1}) + ('\mathbf{x}_i^\nu\cdot B'\mathbf{x}_i^\nu)\},\\ \mathbf{x}_i^\nu = \mathbf{x}_i^{\nu-1} + \frac{h}{2}\left\{{\sum_k}' \frac{(\mathbf{x}_k^{\nu-1}\cdot B\,\mathbf{x}_i^{\nu-1})}{\lambda_i^{\nu-1}-\lambda_k^{\nu-1}}\,\mathbf{x}_k^{\nu-1} + {\sum_k}' \frac{('\mathbf{x}_k^\nu\cdot B\,'\mathbf{x}_i^\nu)}{'\lambda_i^\nu - '\lambda_k^\nu}\,'\mathbf{x}_k^\nu\right\}\end{gathered} \qquad (7)$$

т. д. Любой из методов решения систем дифференциальных уравнений жно перенести на вычисление собственных чисел и векторов матриц.

Формально изложенный выше метод можно применять и к матрицам сконечного порядка или к самосопряженным операторам, однако вопрос сходимости в этих случаях подлежит специальному рассмотрению.

Поступило
17 IV 1959

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

В. В. ИВАНОВ и И. Б. СИМОНЕНКО

О ПРИБЛИЖЕННОМ ОТЫСКАНИИ ВСЕХ РЕШЕНИЙ ДАННОГО ЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕ БАНАХА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 II 1959)

Пусть даны два комплексных пространства Банаха E_1 и E_2, имеющи[е] базисы. Рассмотрим уравнение

$$Kx = y, \tag{1}$$

где K — линейный оператор, определенный на E_1 с областью значений в E_2 такой, что однородное уравнение

$$Kx = 0 \tag{2}$$

имеет α линейно независимых решений $x_1, x_2, \ldots, x_\alpha$.

Возьмем произвольную систему функционалов из $\bar{E}_1$: $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_\alpha$, для которых выполнено требование:

$$\det\{\bar{x}_j(x_k)\} \neq 0. \tag{B}$$

Обозначим через E_1^0 подпространство E_1, состоящее из всех таких элементов $\overset{0}{x}$, что $\bar{x}_j(\overset{0}{x}) = 0$, $j = 1, 2, \ldots, \alpha$, и найдем произвольную линейно независимую систему элементов $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \ldots, \tilde{x}_\alpha$, удовлетворяющих условию $\det\{\bar{x}_j(\tilde{x}_k)\} \neq 0$.

Далее, пусть уравнение

$$K^* \bar{u} = 0, \tag{3}$$

где K^* — оператор, сопряженный оператору K, имеет β линейно независимых решений $\bar{u}_1, \bar{u}_2, \ldots, \bar{u}_\beta$. Возьмем произвольную систему элементов из E_2: $u_1, u_2, \ldots, u_\beta$, для которых выполнено требование

$$\det\{\bar{u}_k(u_j)\} \neq 0. \tag{C}$$

Предположим, наконец, что условие $\bar{u}_k(y) = 0$, $k = 1, 2, \ldots, \beta$, необходимо и достаточно для разрешимости уравнения (1).

Теорема 1. *Уравнение*

$$Kx + \sum_{1}^{\beta} c_j u_j = y \tag{4}$$

относительно неизвестных $\overset{0}{x} \in E_1^0$ *и* $c_1, c_2, \ldots, c_\beta$ — *комплексных постоянных, имеет единственное решение при любом* $y \in E_2$.

В самом деле, $c_1, c_2, \ldots, c_\beta$ находим из условия разрешимости уравнения $Kx = y - \sum_{1}^{\beta} c_j u_j$. В силу соотношения (C) это всегда возможно,

бщее решение последнего уравнения, очевидно, имеет вид $x = \sum_{1}^{\alpha} \alpha_k x_k + x^*$. Выбираем $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_\alpha$ так, чтобы $x \in E_1^0$. В силу соотноения (B) это также всегда возможно. Единственность легко доказывается т противного *.

Следствие 1. Рассмотрим левую часть уравнения (4) как оператор , преобразующий элементы пространства Банаха $\widetilde{E}^1$: $\chi\{\overset{0}{x}, c_1, c_2, \ldots, c_\beta\}$, $\|\chi\| = \|\overset{0}{x}\|_{E_1} + \left\|\sum_{1}^{\beta} c_j u_j\right\|_{E_2}$ в элементы пространства E_2. Из теоремы 1 и звестной теоремы Банаха ([3]) вытекает, что оператор $\widetilde{K}$ имеет ограниченый обратный $\widetilde{K}^{-1}$.

Следствие 2. Все линейно независимые решения уравнения (2) ожно найти, решая уравнения $K\widetilde{x} = K\widetilde{x}_k$, $k = 1, 2, \ldots, \alpha$.

Введем в пространстве E_2 оператор проектирования P_N $(P_N^2 = P_N)$ на екоторое подпространство M_N, содержащее, начиная с некоторого N, лементы $u_1, u_2, \ldots, u_\beta$, и будем искать приближенное решение уравнения) в виде $\chi_n\{\varphi_n, c_1, c_2, \ldots, c_\beta\}$, где $\varphi_n \in L_n \subset E_1^0$, из условия $P_N \widetilde{K}\chi_n = P_N y$ $N = n + \beta$).

Теорема 2. *Если*

$$\|P_N K\varphi_n - K\varphi_n\| \leqslant \varepsilon_N \|\varphi_n\|, \quad \varepsilon_N \to 0, \; N \to \infty, \tag{D}$$

о, начиная с некоторого N,

$$\|P_N \widetilde{K} \chi_n\| \geqslant C \|\widetilde{K} \chi_n\|, \quad C > 0. \tag{A}$$

Действительно, начиная с некоторого N,

$$\|P_N \widetilde{K} \chi_n\| = \|P_N K\varphi_n + \sum_{1}^{\beta} c_j u_j\| \|\widetilde{K} \chi_n\| - \|P_N K\varphi_n - K\varphi_n\| \geqslant$$

$$\geqslant \|\widetilde{K} \chi_n\| (1 - \varepsilon_N \|\widetilde{K}^{-1}\|) \geqslant C \|\widetilde{K} \chi_n\|.$$

Из результатов работы ([4]) и теоремы 2 вытекает, что к уравнению (4) ри выполнении условия (D) и условия $\sum_{1}^{\beta} c_j u_j \in M_N$ применимы проекционые приближенные методы решения.

Проиллюстрируем изложенное выше на конкретных уравнениях.

I. Пусть $K = E - \lambda A$, где E — единичный, A — линейный вполне неерывный операторы, λ — комплексное число. В этом случае $E_1 = E_2$, $= \beta$. Если $e_1, e_2, \ldots, e_n, \ldots$ — базис в E_1, а $\overline{g}_1, \overline{g}_2, \ldots, \overline{g}_n, \ldots$ — базис в $\overline{E}_1$, ричем $\overline{g}_i(e_j) = \delta_{ij}$, то для любых $x \in E_1$ и $\overline{x} \in \overline{E}_1$ имеем

$$x = \sum_{1}^{\infty} \overline{g}_i(x) e_i, \quad \overline{x} = \sum_{1}^{\infty} \overline{x}(e_i) \overline{g}_i,$$

частности для решений уравнений (2) и (3)

$$x_k = \sum_{1}^{\infty} \overline{g}_i(x_k) e_i, \quad \overline{u}_k = \sum_{1}^{\infty} \overline{u}_k(e_j) \overline{g}_j.$$

* Аналогичные построения всречаются в работах ([1,2]) при создании теории так зываемой псевдорезольвенты.

Предположим, что наименьшие индексы i_k и j_k, для которы[х] $g_{i_k}(x_k) \neq 0$ и $u_k(e_{j_k}) \neq 0$, удовлетворяют условию $i_1 < i_2 < \ldots < i_\alpha$ [и] $j_1 < j_2 < \ldots < j_\beta$. Этого всегда можно добиться простыми преобразованиями. Легко показать, что в таком случае за элементы $\bar{x}_j$ можно взять g_{i_j}, з[а] $\tilde{x}_k - e_{i_k}$, за $u_k - e_{j_k}$. Если M_n с ростом n исчерпывает E_1 и $M_n \supseteq L_n$, то (D) выполнено.

Чтобы $e_{j_k} \in M_n$, начиная с некоторого n, достаточно считать, что M имеет базисом $e_1, e_2, \ldots, e_n$.

Интересно взять в качестве примера уравнение

$$\varphi(x) = a_1(x)\int_0^1 b_1(t)\varphi(t)\,dt + a_2(x)\int_0^1 b_2(t)\varphi(t)\,dt + y(x), \quad x \in [0,1],$$

$$a_1 = \sin\pi x, \quad b_1 = 2\sin\pi x + \frac{q^4}{\sqrt{1-q^2}}\sin 3\pi x + \sum_4^\infty q^k \sin k\pi x,$$

$$a_2 = 2\sin 2\pi x + \frac{q^4}{\sqrt{1-q^2}}\sin 3\pi x - \sum_4^\infty q^k \sin k\pi x, \quad b_2 = \sin 2\pi x, \quad 0 < q < [1]$$

Как показано в ([5]), решая это уравнение приближенно методом Галеркина по системе функций $\{\sin k\pi x\}$, мы не можем справиться с задачей нахождения всех его собственных функций. Наш метод дает решение этой задачи.

II. Пусть

$$K = G - \lambda T, \; T\varphi = \int_\gamma T(t, t_0)\varphi(t)\,dt, \quad t_0 \in \gamma;$$

$$G\varphi = A(t_0)\varphi(t_0) + \frac{B(t_0)}{\pi i}\int_\gamma \frac{\varphi(t)\,dt}{t - t_0}, \quad t_0 \in \gamma;$$

γ — окружность единичного радиуса с центром в начале координа[т]; A, B, T (по обоим аргументам) непрерывны по Гельдеру на γ, приче[м] $A^2 - B^2 \neq 0$ на γ.

В этом случае $E_1 = E_2 = L_2$ — пространству функций, суммируемых [с] квадратом на γ; $\alpha - \beta = \varkappa = \frac{1}{2\pi}[\arg G]_\gamma$, $G = (A - B)(A + B)^{-1}$; M_n имеет базисом: $t^{-n}, t^{-n+1}, \ldots, 1, t, \ldots, t^{n-1}$. Условие (D) выполне[но] (см. ([6])) для оператора $K_1\varphi = \frac{K\varphi}{A+B}\chi^-$, где

$$\chi^- = \exp\left[-\frac{1}{2}\ln(Gt^{-\varkappa}) + \frac{1}{2\pi i}\int_\gamma \frac{\ln(Gt^{-\varkappa})}{t - t_0}\,dt\right],$$

и для

$$\varphi_n = \sum_0^n \alpha_k t^k - \sum_{-n}^{-1}\alpha_k t^{k-\varkappa}, \qquad \varkappa \geqslant 0;$$

$$\varphi_n = \sum_0^n \alpha_k t^k - \sum_{-n-\varkappa}^{-1}\alpha_k t^k, \; \varkappa < 0.$$

Следовательно, уравнение $K_1\varphi = \frac{f\chi^-}{A+B}$ и тем самым уравнение $K\varphi = f$ жно решать приближенно методом Галеркина, руководствуясь следующей схемой. Если $\varkappa \geqslant 0$, λ не есть «характеристическое» число ([2]), то $= \varkappa$; $\beta = 0$; E_1^0 — пространство функций φ, для которых $\int\limits_\gamma \frac{\varphi(t)\,dt}{t-z}$ имеют бесконечности порядок нуля, не меньший, чем $\varkappa + 1$. Если $\varkappa < 0$, λ — «характеристическое» число, то $\alpha = 0$, $\beta = -\varkappa$, и за систему элементов $u_2, \ldots, u_\beta$ можно принять функции t^{-1}, $t^{-2}, \ldots, t^{-\varkappa}$.

Вычислительный центр
Академии наук УССР

Поступило
12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. A. Hurwitz, Trans. Am. Math. Soc., **13** (1912). [2] Н. И. Мусхели- или, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946. [3] С. С. Банах, Курс кціонального аналізу, Київ, 1948. [4] Н. И. Польский, ДАН, **111**, № 6 (1956). І. И. Польский, Укр. матем. журн., 7, № 1 (1955). [6] В. В. Иванов, ДАН, , № 5 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИК[А]

В. А. ИЛЬИН и И. А. ШИШМАРЕВ

О СВЯЗИ МЕЖДУ КЛАССИЧЕСКИМ И ОБОБЩЕННЫМ РЕШЕНИЯМ[И] ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ И ЗАДАЧИ НА СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 17 III 1959*)

В настоящей работе изучается связь между классическим и обобще[н]ным решениями задачи Дирихле

$$Lu = -f \quad \text{в области} \quad g, \qquad u|_\Gamma = 0 \tag{1}$$

и задачи на собственные значения

$$Lv + \lambda v = 0 \quad \text{в области} \quad g, \qquad v|_\Gamma = 0. \tag{2}$$

Здесь g — произвольная нормальная* N-мерная область, содержащая[ся] вместе с границей Γ в некоторой открытой области C; L — дифференц[и]альный самосопряженный оператор

$$Lu = \sum_{i,\,j=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i}\left[a_{ij}(x)\frac{\partial u}{\partial x_j}\right] - c(x)\,u \tag{3}$$

эллиптического типа, определенный в области C, т. е. такой, что пр[и] $x = (x_1, x_2, \ldots, x_N) \in C$ выполнены условия:

$$a_{ij}(x) = a_{ji}(x), \qquad \sum_{i,\,j=1}^{N} a_{ij}\xi_i\xi_j \geqslant \alpha \sum_{i=1}^{N} \xi_i^2, \tag{4}$$

где $\alpha = \text{const} > 0$, для любых вещественных $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N$. Кроме тог[о] предполагается, что всюду в области C $c(x) \geqslant 0$.

Известно, что *классическим решением* задачи (1) (*класс[и]ческой собственной функцией* задачи (2)) называется так[ая] функция $u(x)$ (такая не равная тождественно нулю функция $v(x)$), кот[о]рая: 1) непрерывна в замкнутой области $(g + \Gamma)$; 2) обладает всю[ду] внутри g непрерывными производными до 2-го порядка; 3) удовлетворя[ет] всюду внутри области g (для некоторого λ) уравнению $Lu = -f$ (Γu [+] $+ \lambda v = 0$); 4) обращается в нуль на поверхности Γ.

Обобщенным решением задачи (1) (соответственно *обобщенно[й] собственной функцией* задачи (2)) называется такая функц[ия]

---

* Область g называется *нормальной*, если в этой области разрешима зада[ча] Дирихле для уравнения Лапласа при любой непрерывной граничной функции. Относ[и]тельно конкретных условий, которые нужно наложить на область g, чтобы она бы[ла] нормальной, см. ([1]).

... $(x) \in \overset{0}{D}(g)$ * (соответственно такая не равная тождественно нулю функция $v(x) \in \overset{0}{D}(g)$), которая для любой функции $\psi(x)$ из $\overset{0}{D}(g)$ удовлетворяет интегральному тождеству:

$$\int_g \left[\sum_{i,j=1}^{N} a_{ij} \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + cu\psi - f\psi \right] dx = 0, \tag{5}$$

соответственно

$$\int_g \left[\sum_{i,j=1}^{N} a_{ij} \frac{\partial v}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + cv\psi - \lambda v\psi \right] dx = 0. \tag{6}$$

Известно ([2]), что классическое решение задачи (1) существует и единственно, если выполнены следующие предположения: 1) g — нормальная область, содержащаяся вместе с границей в некоторой открытой области C; 2) коэффициенты оператора L принадлежат в области C классам **

$$a_{ij}(x) \in C^{(1,\mu)}, \quad c(x) \in C^{(0,\mu)} \quad (\mu > 0) \tag{7}$$

удовлетворяют в этой области условиям (4) и условию $c(x) \geqslant 0$; 3) $f(x)$ непрерывна в замкнутой области $(g + \Gamma)$ и принадлежит классу $C^{(0,\mu)}$ $(\mu > 0)$ в открытой области g.

Обобщенное решение задачи (1) существует и единственно, если выполнены следующие условия (см. ([3]), стр 126): 1) g — произвольная ограниченная связная область; 2) $a_{ij}(x)$ и $c(x)$ измеримы и ограничены в области g и удовлетворяют в g условиям (4) и условию $c(x) \geqslant 0$; 3) $f(x) \in L_2(g)$.

Существование классических собственных функций вытекает из работ Жиро (их изложение см. в книге ([4]), гл. 3) и теории интегральных уравнений, но лишь для областей с границами типа Ляпунова. Мы доказываем, что полная ортонормированная система классических собственных функций существует для произвольной нормальной области g, если выполнены первые два из указанных выше требований. обеспечивающих существование классического решения задачи (1). (Для доказательства используются результаты Таутца ([2]), свойства функции Грина нормальной области и теория интегральных уравнений с полярным ядром.)

Существование полной ортонормированной системы обобщенных собственных функций установлено (см. ([3]), стр. 126) при условии, что выполнены первые два из указанных выше требований, обеспечивающих существование обобщенного решения задачи (1).

Таким образом, мы видим, что требования, обеспечивающие существование классических решений задач (1) и (2), и подавно обеспечивают существование обобщенных решений тех же задач. Естественно возникает вопрос, совпадают ли при этом классические и обобщенные решения задач (1) и (2). До последнего времени не удавалось решить этот вопрос даже при гораздо более жестких ограничениях на область g и коэффициенты оператора L, чем те, которые необходимы для существования классического решения задач (1) и (2), хотя и предпринимались попытки получить резуль-

* Классом $\overset{0}{D}(g)$ называется замыкание в норме $W_2^{(1)}(g)$ множества всех непрерывно дифференцируемых в области g функций, равных нулю вблизи границы g.

** Говорят, что функция $f(x)$ принадлежит в ограниченной замкнутой области T классу $C^{(k,\mu)}$, если k-е производные $f(x)$ удовлетворяют в T условию Гельдера с показателем μ. Говорят, что $f(x)$ принадлежит классу $C^{(k,\mu)}$ в открытой области C, если эта функция определена в области C и принадлежит классу $C^{(k,\mu)}$ в любой замкнутой области T, содержащейся в C.

таты в этом направлении (см. ([5]) и ([3]), стр. 149 — 155, а также ([6]), стр. 46). Лишь для частного вида оператора L ($a_{ij} = 0$ при $i \neq j$, $a_{11} = a_{22}$) и для случая $N = 2$ этот вопрос решен в утвердительном смысле Р. Курантом (([7]), стр. 460 – 482), но при весьма жестких ограничениях на коэффициенты оператора.

В настоящей работе будет доказано, что классическое и обобщенное решения задачи (1) (соответственно полные системы классических и обобщенных собственных функций задачи (2)) совпадают между собой почти всюду в области g, если только выполнены указанные выше условия, обеспечивающие существование классического решения задачи (1) (соответственно задачи (2)).

Теорема 1. *Пусть область g, коэффициенты оператора L и правая часть уравнения $f(x)$ удовлетворяют следующим условиям:* 1) *область g нормальна;* 2) *$a_{ij}(x)$, $c(x)$ принадлежат классам* (7) *в некоторой открытой области C, содержащей g с границей, и удовлетворяют в C условиям* (4) *и условию $c(x) \geqslant 0$;* 3) *$f(x)$ непрерывна в замкнутой области $(g + \Gamma)$ и принадлежит классу $C^{(0,\mu)}$ $(\mu > 0)$ в открытой области g.*

Тогда классическое решение задачи (1) *почти всюду в g совпадает с обобщенным решением этой задачи.*

Теорема 2. *Пусть область g и коэффициенты оператора L удовлетворяют тем же требованиям, что и в теореме* 1. *Тогда полная ортонормированная система классических собственных функций задачи* (2) *является одновременно полной ортонормированной системой обобщенных собственных функций этой задачи.*

Замечание 1. Если область g не только нормальна, но и ограничена поверхностью Γ типа Ляпунова, то в условиях теорем 1 и 2 достаточно потребовать, чтобы коэффициенты $a_{ij}(x)$ и $c(x)$ принадлежали классам (7) и удовлетворяли условиям (4) и $c(x) \geqslant 0$ только в самой области g. В самом деле, в этом случае указанные коэффициенты можно продолжить с сохранением всех отмеченных выше условий на любую открытую область C и даже на всё N-мерное пространство (см. ([4]), стр. 77 — 78).

1°. Наметим схему доказательства теорем 1 и 2. Пусть $K_0(x, y)$ — фундаментальное решение уравнения $Lu = 0$ в некоторой области T, ограниченной поверхностью типа Ляпунова и такой, что $(g + \Gamma) \subset T \subset C$. Рассмотрим обобщенный объемный потенциал $\bar{v}(x) = \int\limits_g K_0(x, y) f(y)\, dy$. В силу известных (см. ([4]), стр. 35 — 37) свойств объемного потенциала $\bar{v}(x)$ имеет внутри области g непрерывные производные до второго порядка, удовлетворяет внутри g уравнению $L\bar{v} = -f$ и принадлежит в области $(g + \Gamma)$ классу $C^{(1,\mu)}$ $(0 < \mu < 1)$, а стало быть, и подавно $\bar{v} \in W^{(1)}(g)$.

Лемма 1. *Для того чтобы функция $u(x)$ была обобщенным решением задачи Дирихле* (1), *необходимо и достаточно, чтобы функция $w(x) = u(x) - \bar{v}(x)$ была обобщенным решением задачи Дирихле*

$$Lw = 0 \quad \text{в области } g$$
$$(w + \bar{v})\,|_\Gamma = 0. \tag{8}$$

Лемма 2. *Пусть $w^{(g)}(x)$ — обобщенное решение задачи* (8), *$w^{(g')}(x)$ — обобщенное решение задачи*

$$Lw = 0 \quad \text{в области } g'$$
$$[w - w^{(g)}]\,|_{\Gamma'} = 0,$$

где g' — произвольная строго внутренняя подобласть области g, а Γ' — ее граница. Тогда всюду в g' $w^{(g')}(x) = w^{(g)}(x)$.

Мы рассматриваем последовательность областей g_n с границами Γ типа Ляпунова такую, что все g_n содержатся вместе с границами в g

го всякое замкнутое множество, лежащее внутри g, принадлежит всем бластям g_n, начиная с некоторого номера. Легко доказать, используя эмму 1 и результат Жиро (([8]), стр. 42), что в каждой области g_n лассическое и обобщенное решения задачи

$$Lw = -f \quad \text{в области } g_n, \tag{9}$$

$$w|_{\Gamma_n} = 0$$

овпадают между собой. Из обобщенной теоремы Винера заключаем, что оследовательность классических решений задачи (9) сходится к класси-ескому решению задачи (1) равномерно в любой строго внутренней подоб-асти g' области g. С помощью леммы 2 удается доказать, что последователь-ость обобщенных решений задачи (9) сходится к обобщенному решению за-ачи (1) в любой строго внутренней подобласти g' в норме $W_2^{(1)}(g')$. Тем са-ым теорема 1 доказана.

2⁰. Теорема 2 является непосредственным следствием теоремы 1 и уста-овленной выше полноты системы классических собственных функций. помощью теоремы 1 легко доказать, что каждая классическая собственная ункция задачи (2) имеет квадратично суммируемые по области g первые роизводные, а, стало быть, для любой $\phi \in D^0(g)$ удовлетворяет интегральному ждеству (6), т. е. является обобщенной собственной функцией этой задачи).

Замечание 2. Отметим, что теорема 1 может быть обобщена на слу-й, когда область g не является нормальной, а представляет собой произ-ольную связную ограниченную N-мерную область. Имеет место следующее тверждение:

Теорема 3. *Пусть выполнены все условия теоремы* 1, *за исключением ребования нормальности области* g, *которая теперь предполагается лишь раниченной и связной. Тогда обобщенное* (*в определенном выше смысле*) *ре-ение задачи* (1) *совпадает почти всюду в области* g *с обобщенным в смысле инера* (*см.* ([4]), *стр.* 105 — 107) *решением этой задачи.*

В частности, это означает, что обобщенное решение имеет внутри области непрерывные вторые производные и удовлетворяет внутри g уравнению $u = -f$ в классическом смысле.

Замечание 3. Изложенный выше метод позволяет в предположе-иях теоремы 1 доказать совпадение классического и обобщенного решений едующей задачи Дирихле:

$$Lu = -f \quad \text{в области } g,$$

$$u|_{\Gamma} = \varphi,$$

ли только функция $\varphi(x)$ непрерывно дифференцируема в замкнутой об-асти $(g + \Gamma)$ и принадлежит классу $C^{(1,\mu)}$ $(\mu > 0)$ в открытой области g.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. В. Келдыш, Усп. матем. наук, 8, 171 (1941). [2] G. Tautz, Math. Nachr., 2, 279 (1949). [3] С. Г. Михлин, Проблема минимума квадратичного функционала, 52. [4] К. Миранда, Уравнения с частными производными эллиптического типа, П, 1957. [5] С. Г. Михлин, ДАН, 77, № 3 (1951). [6] О. А. Ладыженская, ешанная задача для гиперболического уравнения, 1953. [7] Р. Курант, Д. Гиль-ерт, Методы математической физики, 2, 1951. [8] G. Giraud, Bull. Soc. Math. France, 61, 1 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИК

И. С. КАЦ

О ГУСТОТЕ СПЕКТРА СТРУНЫ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 III 1959)

1. Рассмотрим струну S, натянутую единичной силой между точкам $x=0$ и $x=L$ $(0<L\leqslant\infty)$ вещественной оси. Пусть $M(x)$ пр $0<x<L$ — масса замкнутого слева интервала $[0, x)$ струны S и $M(0) =$ Будем считать, что левый конец струны закреплен одним из обычных сп собов (неподвижно закреплен или может свободно скользить по направл нию, перпендикулярному к равновесному положению струны).

Конец $x=L$ будем называть регулярным, если $L<\infty$ и $M(L)$ $=\lim\limits_{x\uparrow L} M(x)<\infty$.

В противном случае конец $x=L$ назовем сингулярным (мы искл чаем из рассмотрения случай, когда $L=\infty$, а $M(x)$, начиная с некот рого значения x, сохраняет постоянное значение).

Если конец $x=L$ регулярен, то будем считать, что он закреплен одн из обычных способов; если же он сингулярен, то не будем накладывать н этом конце механических связей. Спектром регулярной стр ны будем называть совокупность квадратов частот ее собственных коле ний. Определение спектра в случае сингулярности конца $x=L$ дано в (стр. 137.

Спектр регулярной струны всегда дискретен, т. е. представляет собо последовательность (не обязательно бесконечную) неотрицательных в щественных чисел, не имеющую предельных точек, отличных от бесконе ности. Для сингулярной струны критерий дискретности спектра был пол чен в ([1]).

Как следует из работы М. Г. Крейна ([2]), любая возрастающая посл довательность чисел $(0\leqslant)\,\lambda_0<\lambda_1<\lambda_2<\ldots$ может служить спектром н которой струны. Поэтому могут представить интерес приведенные в насто щей статье предложения, выясняющие условия, при которых спектр струны является такой последовательностью чисел $(0\leqslant)\,\lambda_0<\lambda_1<\lambda_2<\ldots$, ч при некотором $\alpha>0$ сходится ряд

$$\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{\lambda_j^{\alpha}}. \qquad (\ $$

При $\alpha=1$ окончательный результат в этом направлении был получ М. Г. Крейном (([1]), стр. 140) еще в 1952 г.

2. Следующая теорема дает достаточные условия сходимости ряда (при $0<\alpha<1$.

Теорема 1. *Если при некотором $\alpha\in(0, 1)$ выполняется условие*

$$\int\limits_{-0}^{L} dM(x)\int\limits_{x}^{L}\Big[\int\limits_{x-0}^{s}(s-r)\,dM(r)\Big]^{\alpha-1} ds<\infty \qquad (\ $$

и дуальное* условие*

$$\int_0^L dx \int_x^L \left[\int_x^s (M(s) - M r))\, dr\right]^{\alpha-1} dM(s) < \infty,$$

спектр струны S состоит из чисел $(0 \leqslant)\, \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$ *таких, о при этом* α *сходится ряд* (1).

При некоторых добавочных ограничениях, наложенных на $M(x)$, теема 1 допускает уточнения, заключающиеся в приведенных ниже теорех 2 и 3 и дуальных * им предложениях, формулировки которых мы ускаем из-за недостатка места.

Теорема 2. *Если найдется такое* $l \in (0, L)$, *что* $M'(x)$ *существует аждой точке интервала* (l, L) *и не убывает на нем, то для того обы спектр струны S состоял из чисел* $(0 \leqslant)\, \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$ *таких, о при некотором* $\alpha \in (1/2, 1)$ *сходится ряд* (1), *необхобимо и достаточно, обы при этом* α *сходился интеграл*

$$\int_l^L dM(x) \int_x^L \left[\int_x^s (s - r)\, dM(r)\right]^{\alpha-1} ds.$$

Формулируемая ниже теорема 3 касается «стильтьесовской» струны. к, следуя М. Г. Крейну, будем называть струну, представляющую со- нить, несущую только сосредоточенные массы с единственной преьной точкой $x = L$. Говоря о стильтьесовской струне, будем считать, $(0 \leqslant)\, x_1 < x_2 < \ldots$ — точки сосредоточения масс, а $m_1, m_2, \ldots$ — их личины.

Теорема 3. *Если S — стильтьесовская струна такая, что, начиная екоторого значения j, числа* m_j *не убывают, а числа* $l_j = x_{j+1} - x_j$ *не растают, то для того чтобы спектр струны S состоял из чисел* $\leqslant)\, \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$ *таких, что при некотором* $\alpha \in (0, 1)$ *сходится д* (1), *необходимо и достаточно, чтобы при этом* α *выполнялось усло-* (2).

Для натуральных α имеет место следующее предложение.

Теорема 4. *Для того чтобы спектр струны S состоял из чисел* $\leqslant)\, \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$ *таких, что ряд* (1) *сходится при* $\alpha = n$, *где — натуральное число, необходимо и достаточно, чтобы сходился хотя один из следующих интегралов:*

$$= \int_Q \cdots \iint T(x_1, x_2)\, T(x_2, x_3) \ldots T(x_{n-1}, x_n)\, T(x_n, x_1)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_n,$$

$$_n = \int_Q \cdots \iint \widetilde{T}(x_1, x_2)\, \widetilde{T}(x_2, x_3) \ldots \widetilde{T}(x_{n-1}, x_n)\, \widetilde{T}(x_n, x_1)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_n,$$

Q — множество всех тех точек $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, *у которых* $\leqslant x_1 \leqslant x_2 \ldots \leqslant x_n \leqslant L$; $T(u, v)$, $\widetilde{T}(u, v)$ — *симметричные ядра, опредемые при* $u \leqslant v$ *равенствами* $T(u, v) = M(u)$, $\widetilde{T}(u, v) = M(L) - M(v)$.

Заметим, что при $n = 1$ из теоремы 4 вытекает упомянутое в конце 1 предложение М. Г. Крейна. Отметим еще, что при $n = 2$ интегралы и $\widetilde{I}_n$ приобретают простой вид:

$$I_2 = 1/2 \int_0^L (L - x)^2\, d\,[M^2(x)], \quad \widetilde{I}_2 = 1/2 \int_0^L [M(L) - M(x)]^2\, d\,(x^2).$$

---

* Два условия или два предложения для струны называются **дуальными**, если о получается из другого путем перемены ролей x и $M(x)$.

3. Рассмотрим дифференциальную систему

$$-\frac{d^2\eta}{d\xi^2}+q(\xi)\,\eta-\lambda\eta=0\quad(0\leqslant\xi<\infty),$$
$$\eta(0)=1,\ \eta'(0)=h, \qquad (3$$

где $q(\xi)\geqslant 0$ — функция, суммируемая на каждом конечном интервал $h\geqslant 0$.

Пусть $\Phi(\xi)$ — решение системы (3) при $\lambda=0$. Спектр этой систем совпадает (см. ([1]), § 3) со спектром струны S, у которой функция $M($. определяется равенствами

$$x=\int\limits_0^\xi \Phi^{-2}(\zeta)\,d\zeta,\quad M(x)=\int\limits_0^\xi \Phi^{2}(\zeta)\,d\zeta,\quad L=\int\limits_0^\infty \Phi^{-2}(\zeta)\,d\zeta.$$

Так как $q(\xi)\geqslant 0$, то $\Phi(\xi)$ является неубывающей на $(0,\infty)$ функцие и, следовательно, $dM/dx=\Phi^4(\xi)$ не убывает на $(0, L)$. Поэтому теорема приводит нас к следующему выводу:

Для того чтобы спектр системы (3) *состоял из чисел* $\lambda_0<\lambda_1<\lambda_2<\ldots$ *таких, что при некотором* $\alpha\in(^1/_2, 1)$ *сходится ряд* (1), *необходимо и д статочно, чтобы при этом* α *сходился интеграл*

$$\int\limits_0^\infty d\xi\int\limits_\xi^\infty\left[\int\limits_\xi^\zeta d\mu\int\limits_\mu^\zeta \frac{\Phi^2(\mu)}{\Phi^2(\nu)}\,d\nu\right]^{\alpha-1}\frac{\Phi^2(\xi)}{\Phi^2(\zeta)}\,d\zeta.$$

Предложения, приведенные в п. 2, позволяют сформулировать и ря других результатов как для системы (3), так и для систем более обще вида.

4. Результаты, относящиеся к стильтьесовской струне, т. е. теорем 1, 3 и 4 и предложение, дуальное теореме 3, позволяют дополни (см. ([1]) и ([2]), стр. 138, 139) исследования Стильтьеса о непрерывн дробях ([3]). Так, например, из теоремы 4 при $n=2$ можно получить сл дующее предложение:

Для того чтобы непрерывная дробь

$$\frac{1\,|}{|\,a_1z}+\frac{1\,|}{|\,a_2}+\frac{1\,|}{|\,a_3z}+\frac{1\,|}{|\,a_4}+\ldots$$

сходилась к мераморфной от z *функции, полюсы которой расположен в точках* $(0\leqslant)\,\lambda_0<\lambda_1<\lambda_2<\ldots$ *таких, что при* $\alpha=2$ *сходится ряд* (1 *необходимо и достаточно, чтобы*:
либо

$$1)\ \sum_{j=1}^\infty a_{2j-1}=\infty,\quad \sum_{k=1}^\infty a_{2k}\left(\sum_{j=1}^k a_{2j-1}\right)^2\left(a_{2k}+2\sum_{j=k+1}^\infty a_{2j}\right)<\infty;$$

либо

$$2)\ \sum_{j=1}^\infty a_{2j}=\infty,\quad \sum_{k=1}^\infty a_{2k+1}\left(\sum_{j=1}^k a_{2j}\right)^2\left(a_{2k+1}+2\sum_{j=k+1}^\infty a_{2j+1}\right)<\infty.$$

Поступило
20 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. С. Кац, М. Г. Крейн, Изв. Высш. учебн. завед., Математика, № 2 (136 (1958). [2] М. Г. Крейн, ДАН, 87, № 6, 881 (1952). [3] Т. И. Стильтье Исследования о непрерывных дробях, 1936.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

Е. И. КИМ и Л. П. ИВАНОВА

СМЕШАННАЯ ГРАНИЧНАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ ОДНОЙ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 III 1959)

1. Рассмотрим систему дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik}\, \Delta u_k, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{1}$$

де a_{ik} — постоянные комплексные величины, удовлетворяющие следующим словиям:

Все корни уравнения

$$|A - \lambda E| = 0, \tag{2}$$

де $A = \|a_{ij}\|$; E — единичная матрица, различны и $\operatorname{Re} \lambda > 0$.

Будем искать решение уравнения (1) в области D, ограниченной ку-очно-гладкой замкнутой кривой C, удовлетворяющее начальному условию

$$u_i(x, y, t)\,|_{t=0} = f_i(x, y) \tag{3}$$

граничному условию

$$u_i|_C = \varphi_i(s, t) \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{4}$$

ли

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial n} + \sum_{k=1}^{n} \alpha_{ik}(s, t)\, u_k\right)\Bigg|_C = \varphi_i(s, t) \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{5}$$

де $f_i(x, y)$ — функции, имеющие ограниченные производные первого по-ядка в D*; $\alpha_{ik}(s, t)$, $\varphi_i(s, t)$ непрерывны по t, а относительно s они огра-иченные и периодические с периодом длины дуги кривой C.

Кроме того, на эти функции и кривую C налагаем следующее условие: ривую C можно разбить на конечное число дуг, внутри которых $\varphi_i(s, t)$ $_{ik}(s, t)$ непрерывны в смысле Гельдера.

2. Фундаментальные решения системы (1) мы будем искать в следую-ем виде:

$$G_i^{(k)}(x - \xi, y - \eta, t - \tau) = \sum_{j=1}^{n} C_j^k B_{ij} \frac{\exp\left[-\dfrac{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}{4\lambda_j (t-\tau)}\right]}{4\pi\lambda_j (t - \tau)} \tag{6}$$

$$(i, k = 1, 2, \ldots, n).$$

Требуется определить λ_j и B_{ij} таким образом, чтобы функции (6) удо-летворяли системе (1). Так как функции

$$g_j(x - \xi, y - \eta, t - \tau) = \frac{\exp\left[-\dfrac{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}{4\lambda_j (t-\tau)}\right]}{4\pi\lambda_j (t - \tau)}$$

* Для первой граничной задачи $f_i(x, y)$ непрерывны и ограничены в области D.

удовлетворяют условиям

$$\frac{\partial g_j}{\partial t} = \lambda_j \left(\frac{\partial^2 g_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g_j}{\partial y^2} \right) = \lambda_j \Delta g_j, \tag{7}$$

то из (6) следует

$$\sum_{\nu=1}^{n} a_{i\nu} \Delta G_\nu^k = \sum_{j=1}^{n} C_j^k \left(\sum_{\nu=1}^{n} a_{i\nu} B_{\nu j} \right) \Delta g_j =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} C_j^k \left(\sum_{\nu=1}^{n} a_{i\nu} B_{\nu j} \right) \frac{1}{\lambda_j} \frac{\partial}{\partial t} g_j = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=1}^{n} C_j^k \left(\sum_{\nu=1}^{n} a_{i\nu} B_{\nu j} \right) \frac{1}{\lambda_j} g_j. \tag{8}$$

Если мы выберем λ_j и B_{ij} таким образом, что

$$\sum_{\nu=1}^{n} a_{i\nu} B_{\nu j} = \lambda_j B_{ij} \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{9}$$

из равенства (8) следует

$$\sum_{\nu=1}^{n} a_{i\nu} \Delta G_\nu^{(k)} = \frac{\partial G_i^{(k)}}{\partial t} \quad (i, k = 1, 2, \ldots, n).$$

Для того чтобы система (9) имела нетривиальное решение B_{ij}, необходимо и достаточно, чтобы λ_j удовлетворяли уравнению

$$|A - \lambda E| = 0. \tag{10}$$

По условию это уравнение имеет n различных корней $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, следовательно, матрица $\|B_{ij}\|$ несобственная (1).

Для определения C_j^k рассмотрим систему линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{j=1}^{n} C_j^k B_{ij} = \begin{cases} 0, & k \neq i, \\ 1, & k = i. \end{cases} \tag{11}$$

В силу неособенности матрицы $\|B_{ij}\|$ система (11) разрешима однозначно.

3. Теперь рассмотрим следующие интегралы:

$$v_i^0(x, y, t) = \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{ij}^k \iint_D g_j(x-\xi, y-\eta, t-\tau) f_k(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta; \tag{12}$$

$$v_i(x, y, t) = \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{ij}^k \int_0^t dt \int_C \frac{\psi_k(\sigma, \tau)}{2\pi (t-\tau)} \exp\left[-\frac{r_{pp_1}^2}{4\lambda_j (t-\tau)} \right] d\sigma_{p_1}; \tag{13}$$

$$w_i(x, y, t) = \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{ij}^k \int_0^t d\tau \int_C \frac{\psi_k(\sigma, \tau)}{4\pi\lambda_j (t-\tau)} \exp\left[-\frac{r_{pp_1}^2}{4\lambda_j (t-\tau)} \right] r_{pp_1} \cos(n_{p_1} r_{pp_1})\, d\sigma_{p_1} \tag{14}$$

$$(i = 1, 2, \ldots, n),$$

где r_{pp_1} — расстояние между двумя точками $p(x, y)$ и $p_1(\xi, \eta)$, $A_{ij}^k = C_j^k B_{ij}$.

Следовательно,

$$\sum_{j=1}^{n} A_{ij}^k = \begin{cases} 0, & k \neq i, \\ 1, & k = i. \end{cases} \tag{15}$$

Непосредственным дифференцированием можно доказать, что три системы функций (12), (13), (14) удовлетворяют системе (1) в области D для любых функций f_k, ψ_k.

Если функции f_k непрерывны и ограничены в области D, то на осно-
нии известных свойств (2)

$$\lim_{t\to 0} v_i^0(x, y, t) = \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{ij}^k \lim_{t\to 0} \iint_D g_j(x-\xi,\, y-\eta,\, t-\tau)\, f_k(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta =$$

$$= \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{ij}^k f_k(x, y) = \sum_{k=1}^{n} f_k(x, y) \sum_{j=1}^{n} A_{ij}^k = f_i(x, y),$$

е.

$$\lim_{t\to 0} v_i^0(x, y, t) = f_i(x, y). \tag{16}$$

Если в окрестности точки $p_0(x_s, y_s)$ дуга кривой C гладка и на этой уге функции $\psi_k(s, t)$ непрерывны в смысле Гельдера, то на основании вестных свойств тепловых потенциалов (3) мы имеем

$$w_\nu^{(i)}(x_s, y_s, t) = \psi_\nu(s, t) +$$

$$+ \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{\nu j}^k \int_0^t d\tau \int_C \frac{\psi_k(\sigma, \tau)}{4\pi\lambda_j (t-\tau)^2} \exp\left[-\frac{r_{pp_1}^2}{4\lambda_j (t-\tau)}\right] r_{p_0p_1} \cos(n_{p_1} r_{p_0p_1})\, d\sigma_{p_1}; \tag{17}$$

$$w_\nu^{(l)}(x_s, y_s, t) = -\psi\ (s, t) +$$

$$+ \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{\nu j}^k \int_0^t d\tau \int_C \frac{\psi_k(\sigma, \tau)}{4\pi\lambda_j (t-\tau)} \exp\left[-\frac{r_{p_0p_1}^2}{4\lambda_j (t-\tau)}\right] r_{p_0p_1} \cos(n_{p_1} r_{p_0p_1})\, d\sigma_{p_1}; \tag{18}$$

$$\left(\frac{\partial v_\nu}{\partial n}\right)_i = -\psi_\nu(s, t) +$$

$$+ \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{\nu j}^k \int_0^t d\tau \int_C \frac{\psi_k(\sigma, \tau)}{4\pi\lambda_j (t-\tau)} \exp\left[-\frac{r_{p_0p_1}^2}{4\lambda_j (t-\tau)}\right] r_{p_0p_1} \cos(n_{p_0} r_{p_0p_1})\, d\sigma_{p_1}; \tag{19}$$

$$\left(\frac{\partial v_\nu}{\partial n}\right)_l = \psi_\nu(s, t) +$$

$$+ \sum_{k,\, j=1}^{n} A_{\nu j}^k \int_0^t d\tau \int_C \frac{\psi_k(\sigma, \tau)}{4\pi\lambda_j (t-\tau)} \exp\left[-\frac{r_{p_0p_1}^2}{4\lambda_j (t-\tau)}\right] r_{p_0p_1} \cos(n_{p_0} r_{p_0p_1})\, d\sigma_{p_1}. \tag{20}$$

Функции v_i и w_i обладают теми же свойствами, что и тепловые по-нциалы простого и двойного слоев. Поэтому эти функции мы назовем отенциалами» системы (1). С помощью этих «потенциалов» мы сведем ашу задачу к решению системы интегральных уравнений,

4. Решения будем искать в виде:

я первой задачи

$$u_i(x, y, t) = v_i^0(x, y, t) + w_i(x, y, t) \quad (i = 1, 2, \ldots, n); \tag{21}$$

я второй задачи

$$u_i(x, y, t) = v_i^0(x, y, t) + v_i(x, y, t) \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{22}$$

чевидно, что эти функции удовлетворяют системе (1) и начальному усло-ю (3).

Подберем ψ_k так, чтобы системы функций (21) и (22) удовлетворяли соответственно граничным условиям (4), (5). Для этого функции u_i, определяемые формулами (21), (22), подставим в (4), (5); получим следующую систему интегральных уравнений:

$$\psi_i(s, t) = \sum_{=1}^{n} \int_0^t d\tau \int_C K_{ij}(p_0, p_1, t, \tau)\, \psi_j(\sigma, \tau)\, d\sigma_{p_1} + F_i(s, t) \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{23}$$

где:

для первой задачи

$$K_{ij}(p_0, p_1, t, \tau) = -\sum_{k=1}^{n} A_{ik}^{j} \frac{\exp\left[-\dfrac{r_{p_0p_1}^2}{4\lambda_k (t-\tau)}\right]}{4\pi\lambda_k (t-\tau)^2}\, r_{p_0p_1} \cos(n_{p_1} r_{p_0p_1}); \tag{24}$$

для второй задачи

$$K_{ij}(p_0, p_1, t, \tau) = \sum_{k=1}^{n} A_{ik}^{j} \frac{\exp\left[-\dfrac{r_{p_0p_1}^2}{4\lambda_k (t-\tau)}\right]}{4\pi\lambda_k (t-\tau)^2}\, r_{p_0p_1} \cos(n_{p_0} r_{p_0p_1}) +$$

$$+ \sum_{m,\, k=1}^{n} \alpha_{im} A_{mk}^{j} \frac{\exp\left[-\dfrac{r_{p_0p_1}^2}{4\lambda_k (t-\tau)}\right]}{2\pi (t-\tau)}; \tag{25}$$

для первой задачи

$$F_i(s, t) = \varphi_i(s, t) - v_i^0 \big|_C; \tag{26}$$

для второй задачи

$$F_i(s, t) = \varphi_i(s, t) - \frac{\partial v_i^0}{\partial n}\bigg|_C - \sum_{k=1}^{n} \alpha_{ik} v_k^0 \bigg|_C. \tag{27}$$

Если функции $f_i(x, y)$ имеют ограниченные непрерывные производные первого порядка в области D *, то

$$|F_i(s, t)| \leqslant P. \tag{28}$$

Если кривую C можно разбить на конечное число дуг типа Ляпунова, то на этих дугах

$$|K_{ij}(p_0, p_1, t, \tau)| \leqslant M \frac{\exp\left[-\delta^2 \dfrac{r_{p_0p_1}^2}{t-\tau}\right]}{(t-\tau)^{3/2-\varepsilon}} \quad (\varepsilon > 0). \tag{29}$$

Систему интегральных уравнений (23) при условиях (28) и (29) можно решить методом последовательных приближений.

В заключение заметим, что система интегральных уравнений (23) имеет место, когда формулы (17) — (20) справедливы. Например, в точках излома кривой C эта система не имеет места. Следовательно, в таких точках функции ψ_k не определяются, но это не влияет на определение u_i.

Полученные нами результаты легко обобщаются на многомерный случай.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Казахский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, 1950, стр. 75—76. [2] С. Л. Соболев, Уравнения математической физики, 1947, стр. 115—120. [3] А. Н. Тихонов, Bull. de l' Univ. d'état de Moscou, sér. internationale, 1, f. (1938).

* Только для второй задачи.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

И. А. КИПРИЯНОВ

ДРОБНАЯ ПРОИЗВОДНАЯ И ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 28 II 1959*)

Пусть $f(Q)$ — суммируемая функция, определенная в выпуклой обла- Ω n-мерного эвклидова пространства. Пусть P — фиксированная ка области Ω, а $Q(r, \mathbf{e})$ — произвольная точка той же области, где единичный вектор, имеющий направление от P к Q; r — расстояние ду точками P и Q.

Если существует суммируемая по (P, Q) функция $f^{(\alpha)}(P, Q)$ $(0 < \alpha < 1)$, влетворяющая интегральному равенству

$$^{)}(P, P + \mathbf{e}t)\, t^{n-1}\, dt = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\int_0^r (r-t)^{-\alpha}\,[f(P+\mathbf{e}t) - f(P)]\, t^{n-1}\, dt, \qquad (1)$$

назовем ее дробной производной функции f порядка α в ке Q по направлению $\mathbf{e}$. Если же равенство (1) выполняется почти всех $P, Q \in \Omega$, то функцию $f^{(\alpha)}$ называем дробной производной функции f порядка α в области Ω.

Гладкость функций f в терминах дробных производных $f^{(\alpha)}$ формули- ся следующим образом.

Теорема 1. *Если $f^{(\alpha)}(P, Q)$ ограничена по (P, Q), то $f \in \mathrm{Lip}\,\alpha$.*

Теорема 2. *Если $f^{(\alpha)}(P, Q)$ принадлежит L_p $(p > 1)$ по (P, Q) и $1/p$, то $f \in \mathrm{Lip}(\alpha - 1/p, p)$* *.

Имеют место и обратные утверждения, которые указывают классы кций f, имеющих производную порядка α.

Теорема 3. *Если $0 < \alpha < \beta \leqslant 1$ и $f \in \mathrm{Lip}\,\beta$, то $f^{(\alpha)}(P, Q)$ сущест- и непрерывна по (P, Q).*

Теорема 4. *Если $f \in \mathrm{Lip}(\beta, p)$ $(p > 1)$ и $0 < \alpha < \min\left(\beta, \frac{n}{p}\right)$, то $P, Q)$ существует и принадлежит L_p по (P, Q).*

---

* Мы говорим, что $f \in \mathrm{Lip}(\beta, p)$ $(p \geqslant 1,\ 0 < \beta \leqslant 1)$, если при $h > 0$

$$\int_\omega d\chi \int_0^{d(\mathbf{e})-h} |f(Q + \mathbf{e}h) - f(Q)|^p\, r^{n-1}\, dr \leqslant C h^{\beta p},$$

$(\mathbf{e})$ — длина отрезка луча, идущего из точки P с направлением $\mathbf{e}$; $d\chi$ — элемент ного угла поверхности единичной сферы в n-мерном пространстве; ω — поверхность сферы.

В обоих случаях дробная производная $f^{(\alpha)}$ вычисляется по форму[л]

$$f^{(\alpha)}(P, Q) = \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^r (r-t)^{-\alpha-1} [f(Q) - f(P + \mathbf{e}t)] \left(\frac{t}{r}\right)^{n-1} dt +$$

$$+ \frac{C_n^{(\alpha)}}{\Gamma(1-\alpha)} [f(Q) - f(P)] r^{-\alpha}. \quad (\ldots$$

Если суммируемая функция f имеет в области Ω дробную произво[д]ную $f^{(\alpha)}$, то справедливо тождество

$$f(P) = \frac{1}{|\Omega|} \int_\Omega f(Q)\, dQ - \frac{1}{|\Omega|} \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_\Omega \frac{1}{r^{n-\alpha}} \left(\int_0^{d(\mathbf{e})-r} f^{(\alpha)}(P, P + \mathbf{e}\tau) \tau^{n-1} d\tau \right) dQ,$$

где $|\Omega|$ — мера области Ω.

В самом деле, из формулы

$$f(P) = f(Q) - \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^r (r - t_1)^{\alpha-1} f^{(\alpha)}(P, P + \mathbf{e}t_1) \left(\frac{t_1}{r}\right)^{n-1} dt_1$$

следует, что

$$f(P) r^{n-1} = f(Q) r^{n-1} - \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^r t^{\alpha-1} f^{(\alpha)}(P, P + \mathbf{e}(r-t)) (r-t)^{n-1} dt.$$

Интегрируя обе части (5) по лучу, идущему из точки P с направ[ле]нием $\mathbf{e}$ в пределах от 0 до $d(\mathbf{e})$, получим

$$f(P) \int_0^{d(\mathbf{e})} r^{n-1} dr =$$

$$= \int_0^{d(\mathbf{e})} f(Q) r^{n-1} dr - \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{d(\mathbf{e})} \left(\int_0^r t^{\alpha-1} f^{(\alpha)}(P, P + \mathbf{e}(r-t)) (r-t)^{n-1} dt \right) dr$$

$$= \int_0^{d(\mathbf{e})} f(Q) r^{n-1} dr - \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{d(\mathbf{e})} \frac{t^{\alpha-1}}{t^{n-1}} \left(\int_0^{d(\mathbf{e})-t} f^{(\alpha)}(P, P + \mathbf{e}\tau) \tau^{n-1} d\tau \right) t^{n-1} dt =$$

$$= \int_0^{d(\mathbf{e})} f(Q) r^{n-1} dr - \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{d(\mathbf{e})} \frac{1}{r^{n-\alpha}} \left(\int_0^{d(\mathbf{e})-r} f^{(\alpha)}(P, P + \mathbf{e}\tau) \tau^{n-1} d\tau \right) r^{n-1} dr.$$

Умножая обе части последнего равенства на элемент телесного у[гла] поверхности единичной сферы и интегрируя по этой поверхности ω, [по]лучим тождество (3).

Обозначим через $W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ пространство суммируемых функций f, [име]ющих в области Ω производные $f^{(\alpha)}(P, Q)$, для которых

$$\int_\Omega \operatorname*{ess\,sup}_{P \in \Omega} |f^{(\alpha)}(P, Q)|^p dQ < \infty.$$

Норму вводим по формуле

$$\|f\|_{W_p^{(\alpha)}(\Omega)} = \left| \frac{1}{|\Omega|} \right| \left| \int_\Omega f(Q)\, dQ \right| + \left(\int_\Omega \operatorname*{ess\,sup}_{P \in \Omega} |f^{(\alpha)}(P, Q)|^p dQ \right)^{1/p}.$$

Теорема 5. *Если* $f \in W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ *и* $\alpha p > n$, *то* $f \in C(\Omega)$ *и выполняется* *равенство*

$$\|f\|_{C(\Omega)} \leqslant A \|f\|_{W_p^{(\alpha)}(\Omega)}. \tag{8}$$

Оператор вложения $W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ *в* $C(\Omega)$ *вполне непрерывен.*

Теорема 6. *Если* $f \in W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ *и* $n \geqslant \alpha p$, *то* $f \in L_q$ *на любой гипер-* *лоскости* s *измерений* Ω_s, *где* $n - \alpha p < s \leqslant n$, $p \leqslant q < \frac{sp}{n - \alpha p}$ *и справед-* *ва оценка*

$$\|f\|_{L_q(\Omega_s)} \leqslant B \|f\|_{W_p^{(\alpha)}(\Omega)}. \tag{9}$$

ператор вложения пространства $W_p^{(\alpha)}$ *в* L_q *на любой гиперплоскости* s *мерений* Ω_s *вполне непрерывен.*

Теорема 7. *Пространство* $W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ *полное.*

Используя представление (3) и представление С. Л. Соболева ([1]), можно кже получить теоремы вложения для функций f, имеющих в области Ω е производные порядка $l + \alpha$, где l — целое положительное число, ука-вающее порядок обобщенной производной в смысле С. Л. Соболева ([1]).

Из тождества (3) и соответствующих оценок для разностей, состав-нных из интегралов типа потенциала, получаем следующие утверждения.

Теорема 8. *Если* $f \in W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ *и* $\alpha p > n$, *то*

$$|f(P + \Delta P) - f(P)| \leqslant K_0 |\Delta P|^{\alpha - n/p} \Bigl(\int_\Omega \operatorname*{ess\,sup}_{P \in \Omega} |f^{(\alpha)}(P, Q)|^p \, dQ\Bigr)^{1/p}, \tag{10}$$

ичем постоянная K_0 *не зависит от функции* f.

Теорема 9. *Если* $f \in W_p^{(\alpha)}(\Omega)$ *и* $\alpha p \leqslant n$, $n - \alpha p < s \leqslant n$, $p \leqslant q < \frac{sp}{n - \alpha p}$, *то справедливо неравенство*

$$(P + \Delta P) - f(P)\|_{L_p(\Omega_s)} \leqslant K_0 |\Delta P|^{\alpha - n/p + s/q} \Bigl(\int_\Omega \operatorname*{ess\,sup}_{P \in \Omega} |f^{(\alpha)}(P, Q)|^p dQ\Bigr)^{1/p}, \tag{11}$$

е постоянная K_0 *не зависит от функции* f.

Сравнение последних двух теорем с теоремами 1 и 2 (при сравнении орем 2 и 9 в неравенстве (11) нужно положить $s = n$, $q = p$ и учесть, о оно выполняется и для случая $\Delta P = \mathbf{e}_1 h$ $(h > 0)$) показывает, что ухудшением свойств дробной производной $f^{(\alpha)}$ как функции пары точек , $Q)$ показатель β в условиях Липшица уменьшается.

Через $C^{(\alpha)}(\Omega)$ обозначим множество функций f, непрерывных в обла-и Ω вместе с производной $f^{(\alpha)}$ $(0 < \alpha < 1)$. Множество таких функций ляется линейным, и если в нем ввести норму по формуле

$$\|f\|_{C^{(\alpha)}(\Omega)} = \max_{Q \in \bar\Omega} |f(Q)| + \max_{P, Q \in \bar\Omega} |f^{(\alpha)}(P, Q)|, \tag{12}$$

$C^{(\alpha)}(\Omega)$ превращается в пространство типа Банаха.

Через $L_q^{(\alpha)}(\Omega)$ обозначим множество функций $f \in L_q$ $(q > 1)$ на Ω и име-щих в области Ω дробную производную $f^{(\alpha)}$, принадлежащую L_q по (P, Q). о множество также будет линейным.

Норму вводим по формуле

$$\|f\|_{L_q^{(\alpha)}(\Omega)} = \left(\int_\Omega |f(Q)|^q dQ\right)^{1/q} + \left(\int_\Omega\int_\Omega |f^{(\alpha)}(P, Q)|^q dP\,dQ\right)^{1/q}. \quad ($$

Пространство $L_q^{(\alpha)}(\Omega)$ также становится пространством типа Банаха.

Через $W_p^{(l)}(\Omega)$ обозначаем пространство С. Л. Соболева (1) с целы положительным индексом l.

Теорема 10. *Если $f \in W_p^{(l)}(\Omega)$ и $lp > n$, то $f \in C^{(\alpha)}(\Omega)$, где $0 < \alpha < \min[1, l - n/p]$, и справедлива оценка*

$$\|f\|_{C^{(\alpha)}(\Omega)} \leqslant A_1 \|f\|_{W_p^{(l)}(\Omega)}. \quad ($$

Постоянная A_1 не зависит от выбора f.

Теорема 11. *Если $f \in W_p^{(l)}(\Omega)$ и $lp \leqslant n$, то $f \in L_q^{(\alpha)}$, где $0 < \alpha < \frac{s}{q} - \frac{n}{p} + l$, $n - lp < s \leqslant n$ и $p \leqslant q < \frac{sp}{n - lp}$, на любой гиперплос сти s измерений Ω_s и выполняется неравенство*

$$\|f\|_{L_q^{(\alpha)}(\Omega_s)} \leqslant B_1 \|f\|_{W_p^{(l)}(\Omega)},$$

причем B_1 не зависит от выбора f.

Другой подход к построению пространств С. Л. Соболева $W_p^{(k)}$ (с дробным индексом k содержится в работах С. М. Никольского и Л. Н. Слободецкого (3).

В заключение автор выражает глубокую благодарность С. Г. Крей за ряд замечаний.

Воронежский лесотехнический институт

Поступило 11 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математич кой физике, Л., 1950. 2 С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стекл АН СССР, 38 (1951). 3 Л. Н. Слободецкий, ДАН, 118, № 2 (195

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

А. А. КИСЕЛЕВ и И. Ш. СЛАВУТСКИЙ

О ЧИСЛЕ КЛАССОВ ИДЕАЛОВ КВАДРАТИЧНОГО ПОЛЯ И ЕГО КОЛЕЦ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 II 1959)

1. Пусть $R(\sqrt{d})$ — вещественное квадратичное поле с фундаментальным скриминантом d, основной единицей $E_1 = T_1 + U_1\sqrt{d}$ и числом клас- в идеалов $h = h(d)$. В этой заметке для случая, когда p — простое не- тное число и $p \not| \, d$, исходя из формул Дирихле, доказывается сравнение

$$h\frac{\bar{U}_l}{p^l} \equiv -\frac{\bar{T}_l}{2d(p-1)p^{l-1}}\sum_{u=0}^{d-1}\left(\frac{d}{u}\right)B_{(p-1)p^{l-1}}\left(\frac{u}{d}\right) \pmod{p^l}. \qquad (1)$$

есь $\bar{E}_l = \bar{T}_l + \bar{U}_l\sqrt{d} = E_1^{\left(1-\left(\frac{d}{p}\right)\frac{1}{p}\right)p^l}$, $l \geqslant 1$; $\left(\frac{d}{u}\right)$ — символ Кронекера;

$B_m(x)$ — полином Бернулли, определяемый символическим равенством $B_m(x) = (B+x)^m$ при условии, что числа Бернулли удовлетворяют символиче- ому соотношению $(B+1)^k = B^k$, $k = 2, 3, \ldots$; $B_0 = 1$.

Сравнение (1) для $l = 1$ было получено А. А. Киселевым в ([1]) и рас- остранено на $l > 1$ И. Ш. Славутским. В отличие от сравнений, обыч- рассматриваемых в таких случаях (см., например, [2-6]), сравнение (1) еет в качестве модуля степень простого нечетного числа, не делящего скриминанта $R(\sqrt{d})$.

Легко видеть, что формула Дирихле может быть приведена к виду

$$E_1^h = \sqrt{\lambda}\prod_a (1-\zeta^a)^{-1},$$

е $\zeta = e^{2\pi i/d}$, $\lambda = \prod\limits_{0<\nu<d,\ (\nu,\ d)=1} (1-\zeta^\nu)$, $0 < a < d$ и $\left(\frac{d}{a}\right) = 1$.

Если ввести в рассмотрение $\bar{E}_l$ и учесть при этом тождества

$$\prod_a (1-\zeta^a)^{\left(\frac{d}{p}\right)} = \lambda^{\frac{\left(\frac{d}{p}\right)-1}{2}}\prod_a (1-\zeta^{ap}),$$

$$(1-\zeta^{ap}) = (1-\zeta^a)(1-\zeta^a\rho)\ldots(1-\zeta^a\rho^{p+1}), \quad \rho = e^{\frac{2\pi i}{p}},$$

из формулы Дирихле получим

$$\bar{E}_l^h = \lambda^{\frac{p-1}{2}p^{l-1}}\prod_{1\leqslant\mu\leqslant p-1,\ 0<a<d,\ \left(\frac{d}{a}\right)=+1}[1+(1-\rho^\mu)(\zeta^a-1)^{-1}]^{p^{l-1}}. \qquad (2)$$

Положив $r = \frac{p-1}{2} p^{l-1}$ и $m = (p-1) p^{l-1}$, преобразуем (2), вводя σ_k – элементарные симметрические функции от величин $(1-\rho^\mu)(\zeta^a-1)^{-1}$, к виду

$$\overline{E}_l^k = \lambda^r \left[1 + \sum_k \sigma_k\right].$$

Так как

$$\sum_{\mu,\,a} (1-\rho^\mu)^k (\zeta^a - 1)^{-k} = \sum_{0<a<d,\,\left(\frac{d}{a}\right)=+1} (\zeta^a - 1)^{-k} \sum_{1 \leqslant \mu \leqslant p-1} (1-\rho^\mu)^k \equiv$$

$$\equiv (-1)^{k+1} p \sum_a \frac{\Delta^k 0^m}{(\zeta^a - 1)^k} \pmod{p^{l+1}},$$

то, воспользовавшись формулами Варинга, найдем, что

$$\sigma_k \equiv p^l \sum_a \frac{\Delta^k 0^m}{k\,(\zeta^a - 1)^k} \pmod{p^{2l}}.$$

Рассматривая (3) как сравнение по $\operatorname{mod} p^{2l}$, заключаем, что

$$\overline{E}_l^h \equiv \lambda^r \left[1 + p^l \sum_a \sum_{k=1}^m \frac{\Delta^k 0^m}{k(\zeta^a - 1)^k}\right] \pmod{p^{2l}}.$$

Тогда в силу $\overline{U}_l \equiv 0 \pmod{p^l}$, тождества

$$\sum_{k=1}^m \frac{\Delta^k 0^m}{k(\zeta^\nu - 1)^k} = (-1)^{m-1} \frac{d^{m-1}}{m} \sum_{u=0}^{d-1} B_m\left(\frac{u}{d}\right) \zeta^{u\nu}$$

для $\nu = 1, 2, \ldots, d-1$ (см. [3], формула (12)) и сравнения $\overline{T}_l^h \equiv \lambda^r$ (mod p… вытекающего из (2), получим (1).

2. Аналогичным образом в случае, когда дискриминант вещественного квадратичного поля $d = np$, $n \geqslant 1$ натуральное и p простое нечетное числа, может быть получено сравнение

$$h \frac{U_l}{p^{l-1}} \equiv -\frac{T_l}{n(p-1)} \left(\frac{n}{p}\right) \sum_{u=1}^n \left(\frac{\varepsilon n}{u}\right) \frac{1}{p^{l-1}} B_{\frac{p-1}{2} p^{l-1}} \left(\frac{u}{n}\right) \pmod{p^l},$$

где $E_l = T_l + U_l \sqrt{d} = E_1^{p^{l-1}}$ и $\varepsilon = (-1)^{\frac{p-1}{2}}$ (случай $l = 1$ рассмотр… в [2, 3]), эквивалентные результаты позднее получены в [4, 5]).

3. Если рассмотреть группу классов идеалов в узком смысле, то … (1) и (4) для числа классов идеалов $H(df^2)$ кольца в $R(\sqrt{d})$ с ведущ… идеалом f ($f \geqslant 1$ натуральное), т. е. кольцо целых чисел $R(\sqrt{d})$, сравн… мых по $\operatorname{mod} f$ с рациональным числом (см. [7] или [8]), имеют мес… сравнения:

$$H(df^2) \frac{U_{(f),\,l}}{p^{l-1}} \equiv -\varkappa \frac{T_{(f),\,l}}{n(p-1)} \left(\frac{n}{p}\right) \prod_{q/f} \left(1 - \left(\frac{d}{q}\right)\frac{1}{q}\right) \sum_{u=1}^n \left(\frac{\varepsilon n}{u}\right) \frac{1}{p^{l-1}} B_{\frac{p-1}{2} p^{l-1}} \left(\frac{u}{n} \ldots\right.$$

$$\pmod{p^l} \quad \text{для } p/d;$$

$$(df^2)\frac{\overline{U}_{(f),\,l}}{p^l}\equiv-\varkappa\frac{\overline{T}_{(f),\,l}}{2d\,(p-1)\,p^{l-1}}\prod_{q/f}\left(1-\left(\frac{d}{q}\right)\frac{1}{q}\right)\sum_{u=0}^{d-1}\left(\frac{d}{u}\right)B_{(p-1)p^{l-1}}\left(\frac{u}{d}\right)\pmod{p^l}$$

для $p \times d$ и $p \times f$; (6)

$$(df^2)\frac{U_{(f),\,l}}{p^{l-1}}\equiv-\varkappa\frac{T_{(f),\,l}}{2d\,(p-1)\,p^{l-1}}\prod_{q/f_0}\left(1-\left(\frac{d}{q}\right)\frac{1}{q}\right)\sum_{u=0}^{d-1}\left(\frac{d}{u}\right)B_{(p-1)p^{l-1}}\left(\frac{u}{d}\right)\pmod{p^l}$$

для $p \times d$, $p^c \| f$, $f=p^cf_0$, $c\geqslant 1$. (7)

[Зд]есь $\varkappa=2^{\frac{1+N(E_1)}{2}}$, $E_{(f)}=T_{(f)}+U_{(f)}f\sqrt{d}$ — основная единица кольца, [$E_{(f}$]$_{), l}=T_{(f),\,l}+U_{(f),\,l}f\sqrt{d}=E_{(f)}^{p^{l-1}}$; $\overline{E}_{(f),\,l}=E_{(f)}^{\left(1-\left(\frac{d}{p}\right)\frac{1}{p}\right)p^l}$; произведения [бер]нты по всем простым q/f (соответственно q/f_0).

Если использовать сравнение

$$\frac{a^mB_m\left(\frac{x}{a}\right)-B_m}{m}\equiv\sum_{k=0}^{p^l-1}(ak+x)^{m-1}\left[\frac{ak+x}{p^l}\right]+\frac{1-a}{2}B_{m-1}p^l\pmod{p^l},$$

[яв]ляющееся обобщением сравнений Вороного и Грюна ([9], [11]), в котором [a,] x, m целые и $(a,\,p)=1$, то (5) — (7) легко придать вид:

$$H\,(df^2)\frac{U_{(f),\,l}}{p^{l-1}}\equiv-\varkappa\frac{T_{(f),\,l}}{2}\prod_{q/f}\left(1-\left(\frac{d}{q}\right)\frac{1}{q}\right)\sum_{0<\nu<np^l}\left(\frac{d}{\nu}\right)\frac{1}{n\nu}\left[\frac{\nu}{p^l}\right]\pmod{p^l}$$

для $n>1$ (причем при $l=1$ исключается $p=3$);

$$H\,(df^2)\frac{U_{(f),\,l}}{p^{l-1}}\equiv-\varkappa\frac{T_{(f),\,l}}{4}\prod_{q/f}\left(1-\left(\frac{p}{q}\right)\frac{1}{q}\right)\sum_{0<\nu<p^l}\left(\frac{\nu}{p}\right)\frac{1}{g\nu}\left[\frac{g\nu}{p^l}\right]\pmod{p^l}\qquad(5')$$

для $d=p$ с $\left(\frac{g}{p}\right)=-1$ (ср. ([4, 5]));

$$(df^2)\frac{\overline{U}_{(f),\,l}}{p^l}\equiv-\varkappa\frac{\overline{T}_{(f),\,l}}{2}\prod_{q/f}\left(1-\left(\frac{d}{q}\right)\frac{1}{q}\right)\sum_{0<\nu<dp^l}\left(\frac{d}{\nu}\right)\left(\frac{\nu}{p}\right)^2\frac{1}{d\nu}\left[\frac{\nu}{p^l}\right]\pmod{p^l};\qquad(6')$$

$$(df^2)\frac{U_{(f),\,l}}{p^{l-1}}\equiv-\varkappa\frac{T_{(f),\,l}}{2}\prod_{q/f_0}\left(1-\left(\frac{d}{q}\right)\frac{1}{q}\right)\sum_{0<\nu<dp^l}\left(\frac{d}{\nu}\right)\left(\frac{\nu}{p}\right)^2\frac{1}{d\nu}\left[\frac{\nu}{p^l}\right]\pmod{p^l}.\qquad(7')$$

[За]метим, что в сравнениях (5) — (7) и (5′) — (7′) под $H\,(df^2)$ можно по[ни]мать также число классов эквивалентных бинарных квадратичных форм [ax]$^2+bxy+cy^2$ с $(a,\,b,\,c)=1$ определителя df^2.

4. Легко видеть, что U_1 и $\frac{U_l}{p^{l-1}}$ делятся на одинаковые степени $p>3$, [а] $\frac{\overline{U}_1}{p}$ и $\frac{\overline{U}_l}{p^l}$ на одинаковые степени любого p. Так как легко получить, [чт]о, например, $h(d)<{}^3/_2\sqrt{d}$, то за счет выбора достаточно большого [l] $\geqslant 1$ из (1) и (4) можно арифметически вычислять $h(d)$, а следовательно, [и] $H\,(df^2)$.

5. Некоторые аналогичные сравнения для числа классов поля и соот[ве]тствующих колец имеют место и для $d<0$ (см. ([1], [6])). В частности, [ср]авнение

$$\left(\left(\frac{d}{p}\right)-1\right)h\,(d)\equiv\sum_{u=1}^{|d|-1}\left(\frac{d}{u}\right)\frac{1}{p}B_p\left(\frac{u}{|d|}\right)\pmod{p}$$

[им]еет место для $p \times d$ и $d<-4$ (см. ([1])).

Полученные сравнения содержат много интересных частных случае

Отметим, что рассмотрение при $l=1$ частных случаев сравнения (4 $d=p$ (см. ([2])) и $d=4p$ (см. ([3]), формула (26)) привело нас к мысли, ч если дискриминант имеет в качестве ядра, свободного от квадратов, пр стое число p, от $U_1 \not\equiv 0 \pmod p$. При проверке всех $d<2000$ мы н встретили противоречащего случая. Гипотеза Анкени — Артина — Човл утверждающая, что в поле $R(\sqrt{p})$ всегда $U_1 \not\equiv 0 \pmod p$, является ч стным случаем этого предположения (см. ([5])).

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Киселев, Научная сессия ЛГУ, Тезисы докладов по секц. матем. нау Л., 1948, стр. 37. [2] А. А. Киселев, ДАН, **61**, № 5 (1948). [3] А. А. Киселе Уч. зап. ЛГУ, сер. матем. наук, в. 16, 20 (1949). [4] N. C. Ankeny, E. Arti S. Chowla, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **37**, № 8 (1951). [5] N. C. Ankeny, E. A tin, S. Chowla, Ann. of Math., (2), **56**, № 3, 479 (1952). [6] L. Carlitz, Com Math. Helv., **27**, № 4, 338 (1953). [7] R. Dedekind, Gesammelte math. Werke, Braunschweig, 1930, S. 148. [8] D. Hilbert, Jahresber. Deutsch. Math. Ver., **4**, S. 2 322 (1897). [9] Г. Ф. Вороной, Собр. соч., **1**, Киев, 1952, стр. 7. [10] O. Grü Jahresber. Deutsch. Math. Ver., **50**, 112 (1940).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

Р. Е. КРИЧЕВСКИЙ

О СЛОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ФУНКЦИЙ СУПЕРПОЗИЦИЯМИ*

(*Представлено академиком М. В. Келдышем 17 I 1959*)

1. Одной из важных задач кибернетики является задача о простейшей ализации данной функции с помощью конструкций, составляемых из тех ии иных исходных элементарных объектов, например с помощью итераий (суперпозиций) некоторых базисных функций, с помощью контактных ии электронных схем. Каждой конст укции приписывается неотрицатель-е число — индекс простоты; простейшей из реализующих функцию конрукций считается та, которая имеет минимальный индекс. Существенной рактеристикой множества D функций является число $L(D)$ — верхняя ань индексов простейших конструкций, выражающих функции из D; добное число (для более частного случая) впервые было введено в рассмотние Риорданом и Шенноном ([1]). Оценке $L(D)$ при конкретном выборе мноества D, множества реализующих конструкций и индекса простоты посвяены многие работы. Некоторые из них ([2,7]) посвящены оценке $L(D)$, когда способ составления конструкций из исходных элементарных объектов каких ограничений не накладывается (например, произвольные контакте схемы); другие ([1]) — если разрешаются конструкции лишь типа суперзиций (например, контактные π-схемы). Эти два вопроса требуют по сущеву отдельного рассмотрения, так как, например, с помощью π-схем, как дно из сравнения работ ([1]) и ([2]), почти все функции алгебры логики реалиются на порядок сложнее, чем с помощью произвольных контактных схем.

С. В. Яблонским было предложено понятие управляющей системы, охвавающее все известные кибернетические устройства, в частности формулы, ставленные из некоторых базисных функий, контактные и электронные емы, нервные сети и т. д. Возник вопрос об оценке $L(D)$ для случая, когда качестве реализующих средств используются произвольные управляющие стемы.

Здесь, как и в случае контактных схем, необходимо было рассмотреть а вопроса: об оценке $L(D)$, если в качестве реализующих конструкций расатриваются управляющие системы типа суперпозиций и если допускать равляющие системы общего типа, т. е. необязательно типа суперпозиций. орой вопрос решен в работе ([3]) (для оценки снизу), первый (также для енки снизу) решается в настоящей работе. Оказывается, что и для провольных управляющих систем обычно имеет место отмеченное выше явлее: с помощью управляющих систем типа суперпозиций почти все реалиемые объекты реализуются на порядок сложнее, чем с помощью управющих систем общего типа.

Полученная оценка справедлива для широкого класса индексов проты.

Как и работа ([3]), настоящая заметка показывает, что понятие управляюей системы является, несмотря на свою общность, весьма полезным. Утрждения, полученные из рассмотрения произвольных управляющих си-

* Изложение результатов данной заметки (для частного случая) содержится в докладе В. Яблонского ([9]).

стем, будучи применены к конкретным управляющим системам (как форму лы, контактные схемы), в точности совпадают с известными ранее резул татами. Ряд новых результатов о конкретных управляющих системах полу чен из рассмотрения произвольных управляющих систем. В настоящей з метке приводится в качестве следствия из основного утверждения ряд нов результатов, относящихся к алгебре логики, N-значной логике, теории с тей и схем, к некоторым арифметическим формулам.

2. Пусть имеется множество $\mathscr{L} = \{\mathscr{L}_k\}$ и пусть каждому симво $\mathscr{L}_k$ поставлено в соответствие натуральное число s_k. Сопоставим допо нительно каждому $\mathscr{L}_k$ символ $\mathscr{L}_k(\ ,\ \ldots\ ,\ )$, где число пустых ме в скобках справа от $\mathscr{L}_k$ равно s_k. Этот символ будем называть s_k-местн элементарным объектом. Мы будем предполагать, что число l-местн элементарных объектов, которое мы обозначим через k_l, конечно д всех l. Множество элементарных объектов будем обозначать σ_0. Пуст далее, имеется множество $x = \{x_\mu\}$.

Определение. Любой символ из x называется суперпозицие ранга 0. Выражение $\mathscr{L}_k(A_1, \ldots, A_{s_k})$, где $A_1, \ldots, A_{s_k}$—суперпозиции ра га не более n—1, называется суперпозицией ранга n, если максима ный из рангов суперпозиций A_i, $i = 1, \ldots, s_k$, равен $n - 1$. Суперпоз цией элементарных объектов из σ_0 называется суперпозиция, ранг котор не ниже 1.

Множество суперпозиций элементарных объектов из σ_0 обознач через σ. Примером суперпозиции ранга 2 является, при соответствующ выборе множеств x и $\mathscr{L}$,

$$\mathscr{L}_2(\mathscr{L}_1(x_1,\ x_2,\ x_1,\ x_3),\ x_1,\ x_3).$$

Определение. Индексом простоты называется неотриц тельный функционал, определенный на объединении множеств σ_0, σ и и равный нулю на множестве x.

3. Пусть $\{f\}$ — множество некоторых элементов f; σ — множество супе позиций. Определим понятие реализации $\{f\}$ суперпозициями из σ. Со ставим каждой суперпозиции единственный элемент f; при этом пус для любого элемента f найдется суперпозиция, которой он сопоставле Суперпозиции, входящие в прообраз f, называются его реализация Обозначим через $\sigma^{(\tau)}$ множество тех суперпозиций из σ, в которых одн местный элементарный объект не встречается подряд более τ раз. Напр мер, суперпозиция $\mathscr{L}_1(\mathscr{L}_1(\mathscr{L}_2(\mathscr{L}_3(\mathscr{L}_1(x_1),\ \mathscr{L}_1(x_2),\ \mathscr{L}_1(x_1)))))$ принадлеж любому σ^τ, если $\tau \geqslant 2$. Мы наложим следующее условие на реализаци если $\{f\}$ реализуется суперпозициями из σ, то существует τ такое, что реализуется и суперпозициями из $\sigma^{(\tau)}$. Обозначим через $L(f)$ нижн грань индексов суперпозиций из σ, реализующих f. Если D_h — про вольное конечное подмножество $\{f\}$, то через $L(D_h)$ будем обознача $\max\limits_{f \in D_h} L(f)$.

4. Мы наложим некоторые ограничения на индекс простоты. Пус $\mathscr{L}_k(\ ,\ \ldots\ ,\ )$ — элементарный s_k-местный объект; $A_1, \ldots, A_{s_k}$, $\mathscr{L}_k(A_1,$ $\ldots, A_{s_k})$ — суперпозиции из σ; $I[\mathscr{L}_k(\ ,\ \ldots\ ,\ )]$, $I[A_1]$, $\ldots$, $I[A_s$ $I[\mathscr{L}_k(A_1, \ldots, A_{s_k})]$ — соответствующие индексы. Потребуем, чтобы инде удовлетворял условию

$$I[\mathscr{L}_k(A_1,\ \ldots,\ A_{s_k})] \geqslant I[\mathscr{L}_k(\ ,\ \ldots\ ,\ )] + I[A_1] + \ldots + I[A_{s_k}].$$

5. Введем следующие обозначения: p_l — минимальный индекс l-местн элементарного объекта;

$$\rho(n) = \inf_{p_l \leqslant n,\ l \geqslant 2} \frac{p_l}{l-1};$$

$$\psi(n) = \begin{cases} \sup\limits_{l \geqslant 2,\, p_l \leqslant n} \dfrac{\log_2 k_l}{p_l}, & \text{если } p_1 = 0; \\ \sup\limits_{l \geqslant 1,\, p_l \leqslant n} \dfrac{\log_2 k_l}{p_l}, & \text{если } p_1 > 0; \end{cases}$$

(h) — мощность множества D_h; $j(h)$ — мощность множества различных имволов $\{x_\mu\}$, встречающихся в суперпозициях, реализующих множество h; $\tau(h)$ — наименьшее число такое, что все элементы из D_h могут быть еализованы суперпозициями из $\sigma^{(\tau)}$.

Потребуем, чтобы:

$$p_1 \geqslant 0, \quad p_l > 0, \quad l = 2, 3, \ldots; \tag{2}$$

$$\lim_{l \to \infty} p_l = \infty, \text{ если базис } \sigma_0 \text{ бесконечен.} \tag{3}$$

Теорема 1. *Если имеется последовательность классов D_h такая, что ля всякого h $j(h)$ конечно и при $h \to \infty$, $m(h) \to \infty$, $\dfrac{\log_2 m(h)}{\log_2 j(h)} \to \infty$:*

1) *для любого $\varepsilon > 0$ существует $h_0(\varepsilon)$ такое, что $L(D_h) > n_0(1-\varepsilon)$ ля всех $h > h(\varepsilon)$, где n_0 — любое решение неравенства*

$$n\left(\frac{\log_2 c \cdot j(h)}{\rho(n)} + \psi(n)\right) \leqslant \log_2 m(h), \quad c = \mathrm{const}; \tag{4}$$

2) *доля элементов из D_h, реализуемых с помощью суперпозиций индеа меньшего, чем $n_0(1-\varepsilon)$, сколь угодно мала, если h достаточно велико.*

1°. Приложение к алгебре логики. Пусть $\{f\}$ — замкнутый ласс функций алгебры логики (4). Известно (5), что любой замкнутый ласс имеет конечный базис. Для этого базиса $\psi(n) \leqslant \psi = \mathrm{const}$, $\rho(n) \geqslant \rho = \mathrm{const}$. Через D_h обозначим множество функций $\{f\}$, зависящих от аргументов. Имеем следующее следствие теоремы 1:

Если $\dfrac{\log_2 m(h)}{\log_2 h} \to \infty$ при $h \to \infty$, то

$$L(D_h) > \rho \frac{\log_2 m(h)}{\log_2 h}(1-\varepsilon),$$

де $\varepsilon \to 0$ при $h \to \infty$.

Пример 1. $\{f\}$ — класс всех функций алгебры логики,

$$L(D_h) > \rho \frac{2^h}{\log_2 h}(1-\varepsilon).$$

Пример 2. $\{f\}$ — класс самодвойственных функций,

$$L(D_h) > \rho \frac{2^h}{2\log_2 h}(1-\varepsilon).$$

Пример 3. $\{f\}$ — класс монотонных функций

$$L(D_h) > \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \rho \frac{2^h}{h \log_2 h}(1-\varepsilon).$$

Полученные О. Б. Лупановым верхние оценки для $L(D_h)$ в ряде слуаев асимптотически совпадают с приведенными здесь нижними.

2°. Приложение к N-значной логике. Если замкнутый класс N-значной ($N \geqslant 2$) логики имеет конечный базис, то для этого базиса $L(D_h) > \dfrac{N^h}{\log_N h}(1-\varepsilon)$, $\varepsilon \to 0$ при $h \to \infty$ (D_h — можество функций, зависяих от h аргументов). Если же базис бесконечен, то, зная величины

$m(h)$, k_l, p_l, характеризующие замкнутый класс и его базис, мы из теоремы 1 можем получить оценку D_h и в этом случае.

3⁰. Приложение к теории контактных схем. Рассмотрим класс S двухполюсных сильно связных сетей ([6]), замкнутый относительно операции замены ребра одной сети другой сетью; разрешаются оба возможных способа замены. Множество всех неразделимых сетей ([6]), входящих в S, называется базисом класса S.

Определение. Класс, имеющий конечный базис, называется классом с ограниченной топологией.

Сопоставляя ребрам сетей, входящих в S, контакты, получим класс S^* контактных схем с ограниченной топологией. Пусть $L_{S^*}(D_h)$ — минимальное число контактов, необходимое для реализации схемами из S^* всех функций алгебры логики от h аргументов. Тогда имеет место оценка

$$L_{S^*}(D_h) > \frac{2^h}{\log_2 h}(1-\varepsilon),$$

где $\varepsilon \to 0$ при $h \to \infty$ и доля функций, реализуемых с меньшим числом контактов, бесконечно мала. Для случая, когда S^* — класс параллельно-последовательных схем, эта оценка получена в работе ([1]).

4⁰. Приложение к теории сетей. Пусть ν_i — число неизоморфных неразделимых сетей с i ребрами. Существует бесконечная последовательность чисел $i_1 < i_2 < \ldots < i_l < \ldots$ такая, что *

$$\nu_{i_l} > \left(\frac{Ai_l}{(\log_2 i_l)^2}\right)^{i_l}, \quad A = \text{const}.$$

5⁰. Каждое натуральное число может быть получено, исходя из константы 1, с помощью сложений и умножений. Например,

$$10 = ((((1+1)+1)((1+1)+1))+1).$$

Пусть $L(m)$ — наименьшее число сложений и умножений, с помощью которого можно выразить все числа от 1 до m. Имеет место оценка

$$L(m) > \frac{1-\varepsilon}{3}\log_2 m,$$

где $\varepsilon \to 0$ при $m \to \infty$; доля чисел, выражаемых проще, сколько угодно мала при больших m.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Riordan, C. E. Shannon, J. Math. and Phys., 21, 83 (1942). [2] C. E. Shannon, Bell. Syst. Techn. J., 28, № 1, 59 (1949). [3] О. Б. Лупанов, ДАН, 103, № 4, 561 (1955). [4] С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 51, 5 (1958). [5] E. L. Post, Ann. Math. Stud., 5 (1941). [6] Б. А. Трахтенброт, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 51, 226 (1958). [7] О. Б. Лупанов, ДАН, 119, № 1, 23 (1958). [8] Ф. Я. Ветуховский, ДАН, 123, № 3, 391 (1958). [9] С. В. Яблонский, Тр. III Матем. съезда, 1956 г., 3, 1958, стр. 425—431.

* Напомним, что для числа s_n всех сетей с n ребрами имеет место оценка $s_n > \left(\frac{cn}{(\log_2 n)^2}\right)^n$. После того как был получен этот результат, Ф. Я. Ветухновский установил ([8]), что оценка (5) справедлива для всех i_l.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

В. П. МИХАЙЛОВ

О СМЕШАННОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 2 I 1959)

Рассматривается параболическая система дифференциальных уравнений плоскости

$$L\left(x, t, \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}\right) u \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} - A\left(x, t, \frac{\partial}{\partial x}\right)\right) u = f(x, t), \qquad (1)$$

$$u(x, t) = (u_1(x, t), \ldots, u_N(x, t)); \qquad f(x, t) = (f_1(x, t), \ldots, f_N(x, t));$$

$\left(x, t, \frac{\partial}{\partial x}\right) = \sum_{k=0}^{2p} A_k(x, t) \frac{\partial^{2p-k}}{\partial x^{2p-k}}$; $A_k(x, t)$, $k = 0, \ldots, 2p$, — квадратные матрицы N-го порядка с достаточно гладкими элементами; λ — корни определителя

$$\det \| A_0(x, t)(i\alpha)^{2p} - \lambda E \| = 0, \qquad (2)$$

орые при действительных α удовлетворяют условию параболичности

$$\operatorname{Re}\lambda < -\delta\alpha^{2p}, \qquad (3)$$

0 — постоянная, не зависящая от x, t.

Простейшая смешанная задача для (1), которая будет рассмотрена се, состоит в нахождении решения (1), удовлетворяющего условиям

$$u\Big|_{t=0} = \varphi(x), \quad \frac{\partial^i u}{\partial x^i}\Big|_{x=0} = \chi_i(t), \quad \frac{\partial^i u}{\partial x^i}\Big|_{x=1} = \psi_i(t), \quad i = 0, \ldots, p-1; \qquad (4')$$

функций $\varphi(x)$, $\chi_i(t)$, $\psi_i(t)$ требуется гладкость и согласованность.

Рассмотрение более общих, чем (4'), краевых условий

$$u\Big|_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial^i u}{\partial x^i}\Big|_{x=0} = \frac{\partial^i u}{\partial x^i}\Big|_{x=1} = 0,$$

некоторых естественных ограничениях на матрицы $g_{ij}(t)$ и $G_{ij}(t)$, $0, \ldots, 2p-1$; $j = 1, \ldots, p$, отличается от проводимого ниже несутвенными изменениями в выкладках. Если от функций $f(x, t)$ в (1) и , $\chi_i(t)$, $\psi_i(t)$, в (4') потребовать выполнения некоторых условий согласния в точках (0,0) и (1,0), то вместо (4') можно ограничиться расрением однородных условий

$$u\Big|_{t=0} = 0, \qquad \frac{\partial^i u}{\partial x^i}\Big|_{x=0} = \frac{\partial^i u}{\partial x^i}\Big|_{x=0} = 0,$$

нкции $f(x, t)$ можно предполагать обладающими свойствами $\frac{\partial^i f}{\partial x^i}\Big|_{\substack{x=0\\x=1}} = 0$, $0, \ldots, p-1$.

Теорема. *Если элементы матриц* $A_k(x, t)$, $k = 0, \ldots, 2p$, *имею непрерывные производные до 2p-го порядка в* $D_T = (0 \leqslant x \leqslant 1,\ 0 \leqslant t \leqslant T$ *то задача* (1) — (4) *корректно поставлена в* D_T.

На самом деле справедливость этой теоремы можно установить и п более слабых предположениях относительно коэффициентов.

I. Рассмотрим сначала случай, когда A_k, $k = 0, \ldots, 2p$, постоянн а для $f(x, t)$ существует такое $\varkappa > 0$, что $\frac{\partial^i f}{\partial x^i} e^{-(\varkappa-1)t} \in L_1(0, \infty)$ равномер по $x \in [0, 1]$*. Если $v(x, \lambda) = \int\limits_0^\infty e^{-\lambda t} u(x, t)\, dt$, $F(x, \lambda) = \int\limits_0^\infty e^{-\lambda t} f(x, t)$ $\operatorname{Re} \lambda > \varkappa$, то для определения $v(x, \lambda)$ получим систему обыкновенных ди ференциальных уравнений

$$\lambda v(x, \lambda) = A\left(\frac{d}{dx}\right) v(x, \lambda) + F(x, \lambda)$$

с краевыми условиями

$$\left.\frac{d^i v(x, \lambda)}{dx^i}\right|_{\substack{x=0\\x=1}} = 0, \quad i = 0, \ldots, p-1.$$

Решение $v(x, \lambda)$ задачи (5) — (6) можно выписать в явном виде:

$$v(x, \lambda) = \int\limits_0^1 G(x, \xi, \lambda) F(\xi, \lambda)\, d\xi,$$

где $G(x, \xi, \lambda) = \| G_{sn}(x, \xi, \lambda) \|$ — соответствующая матрица Грина:

$$G_{sn} = \begin{cases} \sum\limits_{k=1}^{N_1} \gamma_{sk} e^{\alpha_k x} \left(\dfrac{W_{nk}}{W} - \sum\limits_{m=1}^{N_1} \sum\limits_{r=1}^{N_1/2} \dfrac{\Delta_{rk}}{\Delta} \tilde{\gamma}_{rm} e^{\alpha_m} \dfrac{W_{nm}}{W} \right), & \xi < x; \\ - \sum\limits_{k=1}^{N_1} \gamma_{sk} e^{\alpha_k x} \sum\limits_{m=1}^{N_1} \sum\limits_{r=1}^{N_1/2} \dfrac{\Delta_{rk}}{\Delta} \tilde{\gamma}_{rm} e^{\alpha_m} \dfrac{W_{nm}}{W}, & \xi > x; \end{cases}$$

$W(\xi, \lambda)$ — определитель Вронского фундаментальной системы решений $\vec{\gamma}_i e^{\alpha_i \xi}$, $i = 1, \ldots, N_1 = 2pN$, $\vec{\gamma}_i = (\gamma_{i1}, \ldots, \gamma_{iN})$; $W_{kn}(\xi, \lambda)$ — алгебраичес дополнение соответствующего элемента в $W(\xi, \lambda)$; $\alpha_k = \alpha_k(\lambda)$, $k = 1, \ldots, N_1$ корни уравнения $\det \| A(\alpha) - \lambda E \| = 0$; $\tilde{\gamma}_{rm}$ — однородные многочле от $\alpha_1, \ldots, \alpha_{N_1}$ со степенями, не превосходящими $p-1$; $\Delta(\lambda)$ — опреде тель N_1-го порядка, первыми $N_1/2$ строками которого являются вект $(\tilde{\gamma}_{j1} e^{\alpha_1}, \ldots, \tilde{\gamma}_{jN_1} e^{\alpha_{N_1}})$, $j = 1, \ldots, N_1/2$, а последними — строками вект $(\tilde{\gamma}_{j1}, \ldots, \tilde{\gamma}_{jN_1})$, $j > /N_1 2$; Δ_{rk} — его алгебраическое дополнение.

Можно доказать следующие вспомогательные утверждения:

Лемма 1. *α — корни уравнения* $\det \| A(\alpha) - \lambda E \| = 0$ *имеют* $|\lambda| \to \infty$ *асимптотику* $\alpha_k = a_k \lambda^\sigma + O(1)$, $k = 1, \ldots, N_1$, $\sigma = 1/2p$, a_k — *корни уравнения* $\det \| A_0 \alpha^{2p} - E \| = 0$, *которые в комплексной п. кости* α *расположены так: для* p *нечетных* a_k, $k = 1, \ldots, N_1$, *находя в углах* $|\arg \alpha - 2\pi\sigma s| < \pi\sigma/2$, $s = 0, \ldots, 2p-1$, *по* N *штук в кажд углу; для* p *четных они поровну распределяются по смежным* $2p$ *угл При этом для* $\operatorname{Re} \lambda > 0$ $\operatorname{Re} \alpha_1 > 0, \ldots, \operatorname{Re} \alpha_{N_1/2} > 0$, $\operatorname{Re}\ \alpha_{N_1/2+1} < 0$, $\ldots, \operatorname{Re} \alpha_{N_1} < 0$, *и существует* $\varepsilon_0 > 0$, *не зависящее от* λ *и такое,*

* Отметим, что в теореме нет ограничений на рост $f(x, t)$ при $t \to \infty$.

$s = 1, \ldots, N_1/2$ $|\arg \alpha_s| < \pi/2 - \varepsilon_0$, *для* $s > N_1/2$ $|\arg \alpha_s - \pi| < \pi/2 - \varepsilon_0$.

Лемма 2. *Матрица* $G(x, \xi, \lambda)$ *есть мероморфная функция от* λ^σ. *Ее полюса в плоскости* λ *располагаются вне области* $Q_{\varepsilon_0, R} = (|\arg \lambda| < \pi/2 + \varepsilon_0) \setminus (|\lambda| \leqslant R)$ *при некотором достаточно большом* R. *Существует такое число* a, $|\arg a| < \pi/2 - \varepsilon_0$, *что*

$$G(x, \xi, \lambda) = \frac{e^{-a\lambda^\sigma|x-\xi|}}{\lambda^{1-\sigma}} f_0(\lambda) + \frac{e^{-a\lambda^\sigma x}}{\lambda^{1-\sigma}} f_1(\lambda) + \frac{e^{-a\lambda^\sigma \xi}}{\lambda^{1-\sigma}} f_2(\lambda) + \frac{e^{-a\lambda^\sigma(1-\xi)}}{\lambda^{1-\sigma}} f_3(\lambda) + \frac{e^{-a\lambda^\sigma(1-x)}}{\lambda^{1-\sigma}} f_4(\lambda);$$

$f_i(\lambda)$, $i = 0, \ldots, 4$, — *регулярные матрицы и* $\lim\limits_{|\lambda|\to\infty} f_i(\lambda) = C_i$ (C_i — *постоянные матрицы*) *для всех* $\lambda \in Q_{\varepsilon_0/2, 2R}$.

Восстанавливая решение задачи (1) — (4) с помощью преобразования Меллина, из (7) получим

$$u(x, t) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_L v(x, \lambda) e^{\lambda t} d\lambda = \iint\limits_D G(x, \xi; t, \tau) f(\xi, \tau)\, d\xi\, d\tau; \tag{9}$$

$$G(x, \xi; t, \tau) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_L e^{\lambda(t-\tau)} G(x, \xi, \lambda)\, d\lambda, \tag{10}$$

L — прямая $\operatorname{Re}\lambda = 3R$.

С помощью лемм 1 и 2 и некоторых преобразований контура L в плоскости λ, основным из которых является наклон верхней части контура L ($\operatorname{Im}\lambda > 0$) на угол $\varepsilon_0/4$, а нижней части L ($\operatorname{Im}\lambda < 0$) на угол $-\varepsilon_0/4$ (углы измеряются против часовой стрелки) для матрицы $G(x, \xi; t, \tau)$ получается следующая основная лемма:

Лемма 3. 1) *При* $t \leqslant \tau$ $G(x, \xi; t, \tau) \equiv 0$; 2) *существуют положительные постоянные* c_1 *и* c_0 *такие, что для* $t > \tau$

$$\begin{aligned} \|G(x, \xi; t, \tau)\| \leqslant c_1 \Big(& \frac{|x-\xi|^{\sigma/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \exp\left[-2c_0 \frac{|x-\xi|^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \\ & + \frac{x^{\sigma/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \exp\left[-2c_0 \frac{x^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \\ & + \frac{\xi^{\sigma/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \exp \times \left[-2c_0 \frac{\xi^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \\ & + \frac{(1-x)^{\sigma/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \exp\left[-2c_0 \frac{(1-x)^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \\ & + \frac{(1-\xi)^{\sigma/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \exp\left[-2c_0 \frac{(1-\xi)^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right]\Big) \end{aligned} \tag{11}$$

и, более грубо:

$$\begin{aligned} \|G(x, \xi; t, \tau)\| \leqslant \frac{c_2}{(t-\tau)^\sigma} \Big(& \exp\left[-c_0 \frac{|x-\xi|^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \exp\left[-c_0 \frac{x^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \\ & + \exp\left[-c_0 \frac{\xi^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \exp\left[-c_0 \frac{(1-x)^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right] + \exp\left[-c_0 \frac{(1-\xi)^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}}\right]\Big). \end{aligned} \tag{11'}$$

Из леммы 3 следует, что интегрирование в (9) достаточно производить по области $D_t = (0 \leqslant \xi \leqslant 1,\ 0 \leqslant \tau \leqslant t)$. Отсюда и из того, что $G(x, \xi; t, \tau)$ интегрируема по любой прямой в плоскости (ξ, τ), получаем $\lim\limits_{t\to+0} u(x, t) = 0$. Выполнение для $u(x, t)$ краевых условий вытекает из (6).

Методами, аналогичными методам работы ([1]), доказывается единственность построенного решения и следующие свойства матрицы $G(x, \xi; t, \tau)$.

1. Для любой непрерывной матрицы $\varphi(\bar{x}, \bar{t})$

$$\lim_{t \to \tau+0} \iint_{D_{\tau t}} G(x, \bar{x}; t, \bar{t}) \varphi(\bar{x}, \bar{t}) d\bar{x} d\bar{t} = \varphi(x, t), \qquad D_{\tau t} = (0 \leqslant \bar{x} \leqslant 1, \tau \leqslant \bar{t} \leqslant t) \tag{11}$$

2. Решение системы (1) при условиях $u|_{t=0} = \varphi(x)$, $\left.\dfrac{\partial^i u}{\partial x^i}\right|_{\substack{x=0\\x=1}} = 0$, $i = 0, 1, \ldots, p-1$, можно представить в виде

$$u(x, t) = \int_0^1 G(x, \xi; t, 0) \varphi(\xi) d\xi + \iint_{D_t} G(x, \xi; t, \tau) f(\xi, \tau) d\xi d\tau$$

(здесь снова предполагается, что $\left.\dfrac{\partial^k f(x, t)}{\partial x^k}\right|_{\substack{x=0\\x=1}} = 0$, $k = 0, \ldots, p-1$).

3. Для производных $G(x, \xi; t, \tau)$ справедливы оценки (выпишем только член, соответствующий первому слагаемому в (11′))

$$\left\| \frac{\partial^l G(x, \xi; t, \tau)}{\partial x^l} \right\| \leqslant c_l \left(\frac{|x-\xi|}{t-\tau} \right)^{\frac{\sigma(l+1)}{1-\sigma}} \exp\left(-c_0 \frac{|x-\xi|^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \right) + \ldots \tag{12}$$

$$\left\| \frac{\partial^s G(x, \xi; t, \tau)}{\partial t^s} \right\| \leqslant C_s \left(\frac{|x-\xi|}{t-\tau} \right)^{\frac{s+\sigma}{1-\sigma}} \exp\left(-c_0 \frac{|x-\xi|^{1/(1-\sigma)}}{(t-\tau)^{\sigma/(1-\sigma)}} \right) + \ldots \tag{12'}$$

При помощи оценок (12) и (12′) доказана аналитичность по x решения задачи (1) — (4) с аналитической по x правой частью $f(x, t)$ и изучено поведение решения около прямых $x = 0$ и $x = 1$ («нагретых концов»).

II. Решение задачи (1) — (4) в случае переменных $A_k(x, t)$ сводится так же как и в случае постоянных A_k, к построению соответствующей матрицы Грина $G(x, \xi; t, \tau)$ (при этом сохраняется формула (11″)).

Построение матрицы Грина проводится методом Е. Е. Леви ([2, 3]). $G(x, \xi; t, \tau)$ ищется в виде

$$G(x, \xi; t, \tau) = G(x, \xi; t, \tau; x, t) + \iint_{D_{\tau t}} G(x, \bar{x}; t, \bar{t}; x, t) \varphi(\bar{x}, \xi; \bar{t}, \tau) d\bar{x} d\bar{t}, \tag{13}$$

где $G(x, \xi; t, \tau; x_0, t_0)$ — матрица Грина задачи (1) — (4) с постоянными коэффициентами, вычисленными в точке (x_0, t_0); $\varphi(\bar{x}, \xi; \bar{t}, \tau)$ — матрица, удовлетворяющая интегральному уравнению

$$\iint_{D_{\tau t}} L_{(x,t)} G(x, \bar{x}; t, \bar{t}, x, t) \varphi(\bar{x}, \xi; \bar{t}, \tau) d\bar{x} d\bar{t} + \varphi(x, \xi; t, \tau) =$$
$$= -L_{(x,t)} G(x, \xi; t, \tau; x, t). \tag{14}$$

Пользуясь оценками (12) и (12′), можно показать, что уравнение (14) всегда имеет решение $\varphi(x, \xi; t, \tau)$. Формула (13) дает тогда искомую функцию Грина.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Г. Петровский, Бюлл. МГУ, секция А, в. 7 (1939). [2] Е. Е. Леви, Усп. матем. наук, в. 8 (1941). [3] С. Д. Эйдельман, Матем. сборн., 38, в. 1 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

Е. СКЛЯРЕНКО

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О БЕСКОНЕЧНОМЕРНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 14 III 1959)

Известна теорема:
Компакт без изолированных точек тогда и только тогда имеет размер-ть $\leqslant k$, когда существует отображение * *канторова совершенного множе-а D^∞ на этот компакт, при котором полные прообразы точек состоят не ее чем из $k+1$ точек.*

П. С. Александров поставил задачу: дать классификацию бесконечно-ных компактов с точки зрения мощности прообразов точек при отобра-нии на них канторова множества D^∞. Частичное решение этой задачи дает дующая теорема Нагата ([1]):

Компакт без изолированных точек счетномерен ** *тогда и только тогда, да существует отображение канторова множества на этот компакт, при пором полные прообразы всех точек конечны.*

В этой заметке теорема Нагата усиливается в двух направлениях:

1°. *В любом несчетномерном компакте R при всяком отображении кан-рова множества на R найдется точка, полный прообраз которой конти-лен.*

(Следовательно, если существует счетнократное отображение множества на некоторый компакт R, то существует и конечнократное отображение этот компакт.)

2°. *Множество всех конечнократных отображений множества D^∞ на бой счетномерный компакт R (без изолированных точек) плотно в про-ранстве всех отображений множества D^∞ на R* ***.

Далее рассматривается вопрос о характеристике бесконечной размер-сти с помощью покрытий. Нагата ([1]) доказал, что пространство счетно-рно в том и только в том случае, если в нем существует последовательность мельчающихся **** конечных замкнутых покрытий, в которой каждое сле-ющее является дроблением ***** предыдущего, и такая, что в каждой точке атности всех покрытий последовательности в совокупности ограничены. отличие от конечномерного случая, характеристики бесконечной размер-сти с помощью замкнутых и открытых покрытий оказываются неэквива-

* В этой работе под пространством всюду понимается регулярное пространство со тной базой, а под отображением — непрерывное отображение.
** Пространство называется счетномерным, если оно есть сумма счетного числа нуль-ных множеств. По известной теореме В. Гуревича, (([2]), стр. 78) компакт счетномерен м и только в том случае, если он имеет трансфинитную размерность.
** Доказывается соответствующая теорема и для конечномерных компактов.
** Последовательность покрытий называется измельчающейся, если для любой точки юбой ее окрестности найдется покрытие из последовательности, звезда точки относи-ьно которого (т. е. сумма элементов покрытия, содержащих точку) содержится в задан-окрестности.
** Покрытие β есть дробление покрытия α, если каждый элемент покрытия α есть ма некоторых элементов покрытия β.

лентными: *в пространстве R тогда и только тогда существует последовательность звездно вписанных* * *друг в друга измельчающихся конечных открытых покрытий такая, что в каждой точке кратности всех покрытий ограничены, когда это пространство есть счетная сумма своих замкнутых конечномерных подмножеств.* Как показывает пример Ю. М. Смирнова (3), класс счетномерных пространств существенно шире, чем класс пространств, являющихся счетными суммами замкнутых конечномерных множеств.

Теорема 1. *При непрерывном отображении f канторова множества D^∞ на компакт R без трансфинитной размерности в R существует точка, полный прообраз которой имеет мощность континуума.*

Доказательство. Множество D^∞ мыслим расположенным на отрезке $[0,1]$. Пусть ω_n — покрытие множества D^∞, состоящее из пересечений D^∞ попарно непересекающихся сегментов длины $1/3^n$ в числе 2^n. Делается счетное число шагов. На k-м шаге канторово множество D^∞ разбивается на 2^k попарно непересекающихся замкнутых множеств $H_{i_1\ldots i_k}$ ($i_j = 0, 1$; $j = 1, \ldots, k$), каждое из которых есть сумма элементов покрытия ω_{n_k} при некотором n_k, причем $H_{i_1\ldots i_{k-1}} = H_{i_1\ldots i_{k-1}0} \cup H_{i_1\ldots i_{k-1}1}$ для любого кортежа $i_1 \ldots i_{k-1}$ и множество $C_k = \bigcap\limits_{\substack{i_j=0,1\\ j=1,\ldots,k}} f(H_{i_1\ldots i_k})$ непусто в R. Отсюда легко следует, что и множество $C = \bigcap\limits_{k=1}^{\infty} C_k$ непусто и для любой точки $x \in C$ полный прообраз $f^{-1}(x)$ имеет мощность континуума.

1-й шаг. Выберем точку x_1 компакта R и ее окрестность Ox_1 так, чтобы у всякой окрестности точки x_1, вписанной в Ox_1, граница не имела трансфинитной размерности. $f^{-1}(x_1)$ и $f^{-1}(R \setminus Ox_1)$ — непересекающиеся замкнутые множества в D^∞. Существует натуральное число n_1 такое, что множество $O\omega_{n_1} f^{-1}(x_1)$ ** не пересекается с $f^{-1}(R \setminus Ox_1)$. Полагаем $H_0 = O\omega_{n_1} f^{-1}(x_1)$; $H_1 = D^\infty \setminus H_0$. При этом $C_1 = f(H_0) \cap f(H_1)$ не имеет трансфинитной размерности.

k-й шаг. Пусть после $(k-1)$-го шага получены $H_{i_1\ldots i_{k-1}}$ ($i_j = 0, 1$; $j = 1, \ldots, k-1$), причем C_{k-1} не имеет трансфинитной размерности. В множестве C_{k-1} существуют точка $x^{(1)}_{k-1}$ и ее окрестность $Ox^{(1)}_{k-1}$ такие, что граница любой окрестности в C_{k-1} точки $x^{(1)}_{k-1}$, вписанной в $Ox^{(1)}_{k-1}$, не имеет трансфинитной размерности. Множества $f^{-1}(x^{(1)}_{k-1}) \cap H_{0\ldots 0}$ и $f^{-1}(C_{k-1} \setminus Ox^{(1)}_{k-1}) \cap H_{0\ldots 0}$ замкнуты и не пересекаются в $H_{0\ldots 0}$. Выберем натуральное число $n^{(1)}_k > n_{k-1}$ так, чтобы множество $O\omega_{n^{(1)}_k} \{f^{-1}(x^{(1)}_{k-1}) \cap H_{0\ldots 0}\}$ не имело общих точек с $f^{-1}(C_{k-1} \setminus Ox^{(1)}_{k-1}) \cap H_{0\ldots 0}$. Полагаем $H_{0\ldots 00} = O\omega_{n^{(1)}_k} \{f^{-1}(x^{(1)}_{k-1}) \cap H_{0\ldots 0}\}$; $H_{0\ldots 01} = H_{0\ldots 0} \setminus H_{0\ldots 00}$. Легко видеть, что $f(H_{0\ldots 0}) = f(H_{0\ldots 00}) \cup f(H_{0\ldots 01})$ и что $C^{(1)}_k = C_{k-1} \cap f(H_{0\ldots 00}) \cap f(H_{0\ldots 01})$ не имеет трансфинитной размерности.

Далее, повторяя аналогичные рассуждения, но имея в виду множества $C^{(1)}_k$ и $H_{0\ldots 1}$, построим соответствующие $n^{(2)}_k$, $H_{0\ldots 10}$ и $H_{0\ldots 11}$, $C^{(2)}_k$, не имеющее трансфинитной размерности. Применяя аналогичные рассуждения последовательно ко всем множествам $H_{i_1\ldots i_{k-1}}$, ($i_j = 0, 1$; $j = 1, \ldots, k-1$) и к соответствующим $C^{(\alpha)}_k$ ($\alpha = 1, \ldots, 2^{k-1}$) (в общем

* Покрытие β звездно вписано в покрытие α, если звезда любого элемента из β относительно β содержится в некотором элементе из α. Звездой множества относительно покрытия называется сумма элементов покрытия, пересекающихся с множеством.

** Т. е. звезда множества $f^{-1}(x_1)$ относительно покрытия ω_{n_1} (см. также предыдущую сноску).

жности 2^{k-1} раз), получим все нужные множества $H_{i_1 \ldots i_k}$ ($i_j = 0,1$; $=1, \ldots, k$), $n_k = \max\limits_{1 \leqslant j \leqslant 2^{k-1}} n_k^{(j)}$, а также $C_k = C_k^{(2^{k-1})}$, не имеющее трансинитной размерности. Таким образом, теорема доказана.

Как обратил мое внимание Ю. М. Смирнов, из теоремы 1 и резульов цитированной работы Нагата вытекает

Следствие. *Для того чтобы компакт R без изолированных точек ел трансфинитную размерность, необходимо, чтобы существовало отоажение канторова множества D^∞ на R такое, что прообразы точек ечны, и достаточно, чтобы существовало отображение на R некотоо компакта R' с трансфинитной размерностью такое, что прообразы чек имеют мощность меньшую, чем мощность континуума.*

При доказательстве второй части утверждения, чтобы освободиться от олированных точек в R', достаточно в R' рассмотреть подкомпакт R_1, тоящий из всех точек полного накопления R'; при этом, как и R', R_1 дет отображаться на все R, так как R не содержит изолированных чек.

Теорема 2. *Множество конечнократных ($(k+1)$-кратных) отобраний канторова множества D^∞ на счетномерный (k-мерный) компакт R, имеющий изолированных точек, плотно в пространстве всех отоажений множества D^∞ на R* *.

Доказательство непосредственно вытекает из леммы.

Лемма. *Пусть f и g — два отображения множества D^∞ на комт R. Для любого $\varepsilon > 0$ существует автоморфизм θ множества D^∞ кой, что расстояние $\rho(f\theta(x), g(x)) < \varepsilon$ для всех $x \in D^\infty$.*

Доказательство. Пусть n выбрано так, что покрытия $\alpha = f(\omega_n)$ $\beta = g(\omega_n)$ компакта R, образованные образами элементов покрытия ω_n тветственно при отображениях f и g, состоят из множеств диаметра $\varepsilon/4$. Разобьем покрытие ω_n двумя способами на непустые группы и β_i, занумерованные одним и тем же множеством индексов I, $\cap \alpha_j = \Lambda$, $\beta_i \cap \beta_j = \Lambda$ при $i \neq j$, таким образом, что в каждой группе можно выбрать по множеству A_i, причем должны выполняться слеющие условия: 1) если $B \in \beta_i$, то $g(B) \cap f(A_i) \neq \Lambda$; 2) если $A \in \alpha_i$, то $A) \cap O_\beta f(A_i) \neq \Lambda$.

Тогда, если $A \in \alpha_i$, $B \in \beta_i$, $y_1 \in f(A)$, $y_2 \in g(B)$, то $\rho(y_1, y_2) < \varepsilon$. Любой томорфизм θ множества D^∞, который отображает объединение множеств β_i на объединение множеств из α_i для всех $i \in I$, удовлетворяет требоиям леммы.

Теорема 3. *Пространство R является счетной суммой своих замутых конечномерных подмножеств в том и только в том случае, если R существует последовательность звездно вписанных друг в друга измьчающихся конечных открытых покрытий такая, что в каждой точке остранства кратности всех покрытий ограничены в совокупности.*

Доказательство. Необходимость. Пусть $R = \bigcup\limits_{i=1}^{\infty} A_i$, A_i замуты в R, $\dim A_i = n_i < \infty$, $i = 1, 2, \ldots$ Фиксируем в R произвольную ледовательность $\{\alpha_i\}$ измельчающихся конечных открытых покрытий. покрытие α_1 впишем конечное открытое покрытие β_1 такое, что его тность на множестве A_1 не превосходит $n_1 + 1$. Предположим, что е построены покрытия $\beta_1, \ldots, \beta_{i-1}$. В покрытие $\beta_{i-1} \wedge \alpha_i$ ** звездно шем открытое конечное покрытие β_i такое, что его кратность на множствах A_j, $j = 1, \ldots, i$, не превосходит соответственно $n_j + 1$ (см., пример, ([4])). Построенная последовательность $\{\beta i\}$ является искомой.

---

* На это обстоятельство обратил мое внимание Ю. М. Смирнов.

** $\alpha \wedge \beta$ означает покрытие, состоящее из всевозможных пересечений $A \cap B$, где α, $B \in \beta$.

Достаточность. Пусть последовательность покрытий $\{\beta_i\}$ удовл
творяет условиям теоремы. Обозначим через A_n совокупность точек пр
странства R, в которых кратность каждого β_i не превосходит $n+$
($n = 1, 2, \ldots$). Множества A_n замкнуты (так как очевидно, что $R\setminus$
открыто), и $R = \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n$. Система покрытий $\{\beta_i\}$ высекает на каждом
конфинальную часть некоторой равномерной структуры. Бикомпактное ра
ширение множества A_n, соответствующее близости, задаваемой этой стру
турой (см. ([5])), есть компакт, размерность которого не превосходит
Следовательно, $\dim A_n \leqslant n$. Теорема доказана.

В заключение выражаю глубокую признательность Ю. М. Смирнову
ценные советы и замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Nagata, Proc. Japan Acad., **34**, № 3, 146 (1958). [2] В. Гуревич, Г. Во
мэн, Теория размерности, М., 1948. [3] Ю. М. Смирнов, Изв. АН СССР, сер.
тем., **23**, № 2 (1959). [4] Е. Скляренко, ДАН, **123**, № 1 (1958). [5] Ю. М Сми
нов, Матем. сборн., **31** (73), 543 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИКА

А. Х. ТУРЕЦКИЙ

О КЛАССАХ НАСЫЩЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ СУММИРОВАНИЯ РЯДОВ ФУРЬЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 III 1959*)

Эта заметка посвящена проблеме Фавара ([1]) отыскания классов насы-ения для методов суммирования рядов Фурье непрерывных периоди-ских функций, т. е. задаче отыскания классов функций, для которых т или иной метод суммирования дает возможно наилучшее приближение. пассы насыщения для некоторых методов суммирования были опреде-ны Заманским ([2]), Алексичем ([3]) и Бутцером ([4]).

Мы здесь будем пользоваться определением насыщенного метода сум-рования и класса насыщения в следующей форме. Пусть задан метод ммирования γ, определенный последовательностью функций $\gamma_k(\xi)$ $= 1, 2, \ldots)$, заданных в данной области Γ изменения параметра ξ точкой сгущения ω, которая может быть и ∞; т. е. каждой непрерыв-й 2π-периодической функции $f(x)$ с рядом Фурье

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx)$$

риводится в соответствие ряд

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k(\xi)(a_k \cos kx + b_k \sin kx),$$

оторый будем предполагать сходящимся равномерно относительно x, по райней мере, для значений ξ, близких к ω, и сумму которого обозначим рез $F(x) = F(x, \xi)$.

Пусть существует неотрицательная функция $\varphi_\gamma(\xi)$, стремящаяся к нулю ри $\xi \to \omega$, такая, что для любой функции $f(x)$, непрерывной, 2π-перио-ической, отличной от тригонометрического полинома порядка ν (ν — иксированное натуральное число или нуль), будет $\max\limits_x |f(x) - F(x, \xi)| >$ $a\varphi_\gamma(\xi)$, где $a > 0$ — константа, зависящая от f, и, кроме того, суще-твуют функции $f(x)$ (отличные от тригонометрических полиномов по-ядка ν), для которых $\max\limits_x |f(x) - F(x, \xi)| < b\varphi_\gamma(\xi)$, где $b > 0$ — другая онстанта, также зависящая от f. Тогда будем говорить, что метод сум-ирования γ является **насыщенным порядка** ν **с приближением** **асыщения порядка** $O(\varphi_\gamma(\xi))$. **Классом насыщения порядка** **относящимся к методу** γ, назовем множество непрерывных π-периодических функций, отличных от тригонометрических полиномов орядка ν, для которых $|f(x) - F(x, \xi)| = O(\varphi_\gamma(\xi))$.

Во многих случаях легко ответить на вопрос: будет ли данный метод уммирования насыщенным и каково приближение насыщения — с по-ощью следующей теоремы.

Теорема 1. *Если для данного метода суммирования* γ *существуе неотрицательная функция* $\varphi_\gamma(\xi)$, *стремящаяся к нулю при* $\xi \to \omega$, *така что для всякого фиксированного натурального* $k > \nu$ *и* $\xi \to \omega$ *будет*

$$1 - \gamma_k(\xi) \sim c_k \varphi_\gamma(\xi),$$

где $c_k \neq 0$ — *константа, зависящая от* k, *но не зависящая от* ξ, *то про цесс* γ *является насыщенным порядка* ν *с приближением насыщения по рядка* $O(\varphi_\gamma(\xi))$.

Следующая теорема позволяет в некоторых случаях также определит класс насыщения.

Теорема 2. *Если к условиям теоремы* 1 *добавить условия:* $\nu = ($

$c_k = bk^2$ ($b \neq 0$ — *абсолютная константа*), $\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k(\xi) \cos kt \geqslant 0$, *т*

класс насыщения, относящийся к методу γ, — *это множество непреры ных периодических функций* $f(x)$, *отличных от констант, имеющи производную* $f'(x)$, *удовлетворяющую условию Липшица порядка единиць т. е. для того чтобы* $|f(x) - F(x, \xi)| = O(\varphi_\gamma(\xi))$, *необходимо и дост точно, чтобы* $f(x)$ *имела производную* $f'(x) \in \mathrm{Lip}\,1$.

При доказательстве теоремы 2 мы пользовались теоремой Заманског ([2]), утверждающей, что условие $f'(x) \in \mathrm{Lip}\,1$ равносильно условию, чт существует константа $c > 0$ такая, что для всех x и $0 \leqslant h \leqslant \pi$ выполняетс неравенство $|f(x+h) + f(x-h) - 2f(x)| \leqslant ch^2$.

Условиям теоремы 2 удовлетворяют, например, следующие методы сум мирования.

1. Метод Гаусса — Вейерштрасса — Абеля $(A, 2)$, для которого $\gamma_k(\xi) = e^{-\xi k^2/4}$ $(k = 0, 1, \ldots)$; при фиксированном k и $\xi \to 0$ имеем $1 - \gamma_k(\xi) \sim {}^1/_4 k^2 \xi$.

2. Метод суммирования Римана $(R, 2)$, для которого $\gamma_k(\xi) = (\sin k\xi / k\xi)^2$ $(k = 0, 1, \ldots)$; при фиксированном k и $\xi \to 0$ имеем $1 - \gamma_k(\xi) \sim {}^1/_3 k^2 \xi^2$.

3. Метод суммирования, определяемый интегралом Валле-Пуссена, дл которого $\gamma_k(n) = (n!)^2 / (n-k)!\,(n+k)!$ при $k = 0, 1, \ldots, n$; $\gamma_k(n) = 0$ дл $k > n$; при фиксированном k и $n \to \infty$ имеем $1 - \gamma_k(n) \sim k^2 / n$.

4. Метод суммирования, определяемый интегралом Джексона, дл которого

$$\gamma_k(n) = \frac{1}{2n(2n^2+1)} \left[\frac{(2n-k+1)!}{(2n-k-2)!} - 4\,\frac{(n-k+1)!}{(n-k-2)!} \right] \quad \text{при } k = 0, 1, \ldots, n-2$$

$$\gamma_k(n) = \frac{1}{2n(2n^2+1)} \frac{(2n-k+1)!}{(2n-k-2)!} \quad \text{при } k = n-1, \ldots, 2n-2$$

$$\gamma_k(n) = 0 \quad \text{при } k > 2n-2;$$

при фиксированном k и $n \to \infty$ имеем $1 - \gamma_k(n) \sim 3k^2 / 2n^2$.

5. Метод суммирования Джексона — Валле-Пуссена, для которог

$$\gamma_k(n) = 1 - \frac{3k^2}{2n^2} + \frac{3k^3}{4n^3} \quad \text{при } k = 0, 1, \ldots, n;$$

$$\gamma_k(n) = \frac{1}{4}\left(2 - \frac{k}{n}\right)^3 \quad \text{при } k = n, \ldots, 2n;$$

$$\gamma_k(n) = 0 \quad \text{при } k \geqslant 2n;$$

при фиксированном k и $n \to \infty$ имеем $1 - \gamma_k(n) \sim 3k^2 / 2n^2$.

Таким образом, все эти методы имеют один и тот же класс насыще ния — класс функций $f(x)$, у которых $f'(x) \in \mathrm{Lip}\,1$, но с различными при ближениями насыщения, соответственно: $O(\xi)$, $O(\xi^2)$, $O(1/n)$ и $O(1/n^2)$ для последних двух методов.

Класс насыщения метода Джексона — Валле-Пуссена был найден анским [2].

Часть теоремы 2 допускает следующее обобщение.

Теорема 3. *Если к условиям теоремы* 1 *добавить условия* $\nu = 0$, bk^n, *где* $b \neq 0$ — *абсолютная константа*, n — *натуральное число, из неравенства* $|f(x) - F(x, \xi)| = O(\varphi_\gamma(\xi))$ *следует для всех* x $\leqslant h \leqslant \pi / n$ *при четном* n *неравенство* $|\Delta_k^n f(x)| = O(h^n)$ *или равносильное условие* $f^{(n-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\, 1$, *а при нечетном* n *неравенство* $|\Delta_h^n \tilde{f}(x)| = O(h^n)$ *или равносильное условие* $\tilde{f}^{(n-1)}(x) \in \mathrm{Lip}\, 1$ *или еще одно равносильное условие* $\int\limits_{\varepsilon}^{\infty} \frac{\Delta_t^{n+1} f(x)}{t^{n+1}} dt = O(1)$ (*равномерно относительно* x: > 0). *Здесь* $\Delta_h^n f(x) = \sum\limits_{k=0}^{n} (-1)^k c_n^k f[x + (n - 2k) h]$.

Равносильность условий установлена Заманским [2].

Условиям последней теоремы удовлетворяют, например, методы суммирования Абеля (A, n), для которых $\gamma_k(\xi) = e^{-k^n \xi}$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$; при фиксированном k и $\xi \to 0$ имеем $1 - \gamma_k(\xi) \sim k^n \xi$.

Справедлива также следующая теорема, определяющая класс насыщения для метода суммирования Абеля — Пуассона, для которого, как известно, $\gamma_k(r) = r^k$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$; при фиксированном k и $r \to 1$ имеем $1 - \gamma_k(r) \sim k(r - 1)$.

Теорема 4. *Класс насыщения для метода суммирования Абеля — Пуассона — это множество функций* $f(x)$, *имеющих сопряженную функцию* $\tilde{f}(x)$, *удовлетворяющую условию Липшица порядка* 1; *т. е. для того чтобы* $|f(x) - F(x, \xi)| = O(1 - r)$, *необходимо и достаточно, чтобы* $f(x)$ *имела* $\tilde{f}(x) \in \mathrm{Lip}\, 1$.

Необходимость следует из теоремы 3, достаточность доказывается просто.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
28 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Favard, Bull. sci. mathém., **61**, 209 (1937). [2] M. Zamansky, Ann. Sci. École Norm. Sup. (3), **66**, 19 (1949); **67**, 161 (1950). [3] G. Alexits, Acta math. Hung., **3**, (1952). [4] P. L. Butzer, C. R., **243**, № 20, 1473 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МАТЕМАТИК

И. С. ХАРА

НЕСКОЛЬКО ПРИБЛИЖЕННЫХ ФОРМУЛ В ТЕОРИИ КОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 12 III 1959*)

I. Конформное отображение внутренности единичного круга плоскос z на внутренность произвольного замкнутого многоугольника плоскос ζ осуществляется, как известно, при помощи интеграла Кристоффеля — Шварца

$$z = \int f(\zeta)\, d\zeta = \int \prod_{k=1}^{n} (\zeta - \zeta_k)^{\alpha_k - 1}\, d\zeta,$$

где $\pi\alpha_k$ — внутренние углы многоугольника; $\zeta_k = e^{i\varphi_k}$ — точки единичн окружности, соответствующей вершинам многоугольника; φ_k — так наз ваемые постоянные Кристоффеля — Шварца. Интеграл (1) для многоуго. ника, имеющего m осей симметрии, принимает вид

$$z = \int \prod_{k=1}^{n} [(\zeta^m - e^{im\varphi_k})(\zeta^m - e^{-im\varphi_k})]^{\alpha_k - 1}\, d\zeta,$$

где $0 \leqslant \varphi_1 < \varphi_2 < \ldots < \varphi_n \leqslant \pi / m$.

Для некоторых множеств конечных и значительно отличающихся круга многоугольников оказывается возможным установить приближенн формулы в конечном виде, дающие явное анал тическое выражение длин сторон многоугольник через постоянные Кристоффеля — Шварца, кот рые, в свою очередь, легко выражаются чер отношения длин сторон многоугольников. Мы пр ведем формулы для трех множеств многоугол ников.

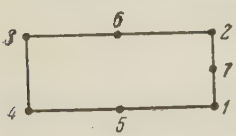


Рис. 1

1. Пусть вершинам A_1, A_2, A_3. A_4 (на всех р сунках точки обозначены цифрами, а в тексте через A_ν, где ν — ном точки) множества прямоугольников (рис. 1) соответствуют постоянн $-\varphi$; φ; $\pi - \varphi$; $\pi + \varphi$. При $A_2, A_3 : A_1 A_2 = \lambda \geqslant 1$ имеем приближенн формулы

$$A_1A_2 = \frac{\pi}{2}, \quad A_2A_3 = \ln\frac{4}{\varphi}, \quad \varphi = 4e^{-\pi\lambda/2}.$$

2. Пусть точкам $A_1, A_2, \ldots, A_8$ множества многоугольников (рис. соответствуют постоянные $-\pi/2$; $-\varphi_2$; $-\varphi_3$; $-\varphi_4$; φ_5; φ_6; φ_7; $\pi/$ Через A_9 обозначена точка, соответствующая точке $\zeta = 1$, а через h ширина полосы. Прямая A_1A_8 является осью симметрии.

Положим $\pi/2 - \varphi_2 = c$; $\pi/2 - \varphi_3 = b$; $\pi/2 - \varphi_4 = a$; $\pi/2 - \varphi_5 =$ $\pi/2 - \varphi_6 = b_1$; $\pi/2 - \varphi_7 = c_1$; имеем

$$h = \frac{\pi}{2}; \quad A_9A_4 = f_1(a, b) = \frac{1}{2}\ln\frac{4}{a} - \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}\,\operatorname{arc\,ctg}\sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}$$

$$A_4A_3 = f_2(a, b, c) = \frac{1}{4}\sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}\,\ln\frac{8b}{b-c} - \frac{\pi}{4};$$

$$A_3A_2 = \frac{\pi}{4}\sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}; \quad A_9A_5 = f_1(a_1, b_1);$$

$$A_5A_6 = f_2(a_1, b_1, c_1); \quad A_6A_7 = \frac{\pi}{4}\sqrt{\left(\frac{a_1}{b_1}\right)^2 - 1}.$$

ри $A_2A_3 = A_6A_7$; $A_3A_4 = A_5A_6$ имеем множество двутавровых профилей двухосной симметрией.

3. Пусть вершинам $A_1, A_2, \ldots, A_8$ множества многоугольников (рис. 3) ответствуют постоянные $-\pi/2$; $-\varphi_2$; $-\varphi_3$; $-\varphi_1$; φ_5; φ_6; φ_7; $\pi/2$.

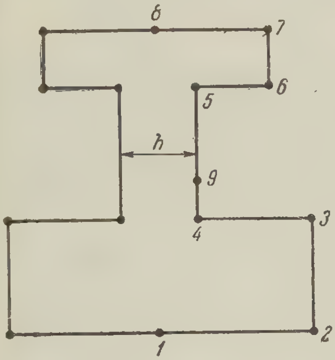


Рис. 2

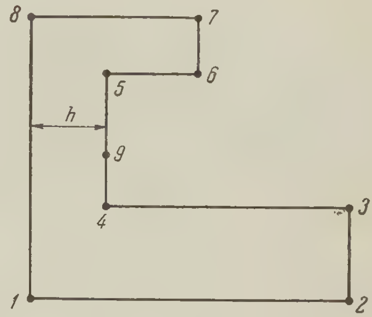


Рис. 3

очка A_9 и величина h имеют прежний смысл. Обозначая $\pi/2 - \varphi_2 = c$; $/2 - \varphi_3 = b$; $\pi/2 - \varphi_4 = a$; $\pi/2 - \varphi_5 = a_1$; $\pi/2 - \varphi_6 = b_1$; $\pi/2 - \varphi_7 = c_1$, меем

$$h = \frac{\pi}{2}; \quad A_9A_4 = f_1(a, b) = \frac{1}{2}\ln\frac{8}{a} - \sqrt{\frac{a}{b} - 1}\,\operatorname{arcctg}\sqrt{\frac{a}{b} - 1};$$

$$A_4A_3 = f_2(a, b, c) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{b} - 1}\,\ln\frac{16b}{b-c} - \frac{\pi}{2};$$

$$A_2A_3 = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{a}{b} - 1}; \quad A_9A_5 = f_1(a_1, b_1);$$

$$A_5A_6 = f_2(a_1, b_1, c_1); \quad A_6A_7 = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{a_1}{b_1} - 1}.$$

ри $A_2A_3 = A_6A_7$; $A_3A_4 = A_5A_6$ имеем множество швеллеров с аксиальной имметрией.

Так как длины сторон многоугольников выражаются интегралами ида $\int\limits_{\psi_{k-1}}^{\varphi_k} |f(\zeta)|\,|d\zeta|$, то вывод всех приведенных выше формул сводится приближенному вычислению этих интегралов при переменных пределах нтегрирования. Мы ограничимся выводом формул только для множества рямоугольников. Имеем

$$A_1A_2 = 2\int\limits_0^{\varphi} |f(\zeta)|\,|d\zeta| =$$

$$= \int\limits_0^{\varphi} [\sin(\varphi - t)\sin(\varphi + t)]^{-1/2}[(\varphi - t)(\varphi + t)]^{1/2}[(\varphi - t)(\varphi + t)]^{-1/2}\,dt =$$

$$= \int\limits_0^{\varphi} R_1(t, \varphi)\,[(\varphi - t)(\varphi + t)]^{-1/2}\,dt = I_1;$$

$$A_2A_3 = 2\int\limits_{\varphi}^{\pi/2} |f(\zeta)|\,|d\zeta| = I_2 = 2\int\limits_{\varphi}^{\varphi_1} + 2\int\limits_{\varphi_1}^{\pi/2} = I_2' + I_2'';$$

$$I_2' = \int\limits_{\varphi}^{\varphi_1} [\sin(t-\varphi)\sin(t+\varphi)]^{-1/2}\,[(t-\varphi)(t+\varphi)]^{1/2}\,[(t-\varphi)(t+\varphi)]^{-1/2}\,dt =$$

$$= \int\limits_{\varphi}^{\varphi_1} R_2(t,\varphi)\,[(t-\varphi)(t+\varphi)]^{-1/2}\,dt;$$

$$I_2'' = \int\limits_{\varphi_1}^{\pi/2} \left[1 - \left(\frac{\sin\varphi}{\sin t}\right)^2\right]^{-1/2} \frac{dt}{\sin t} = \int\limits_{\varphi_1}^{\pi/2} R_3(t,\varphi)\,\frac{dt}{\sin t}.$$

Так как постоянная φ для сильно вытянутых прямоугольников являетс малой величиной, то мы можем распорядиться величиной φ_1 так, чтоб она, оставаясь малой, во много раз превосходила постоянную φ. Пр таком выборе величины φ_1 функции $R_1(t,\varphi)$, $R_2(t,\varphi)$ и $R_3(t,\varphi)$ в соответ ствующих промежутках интегрирования будут весьма мало отличатьс от единицы и, следовательно, могут быть разложены в быстро сходящиес ряды. Исходя из ряда $\sqrt{\frac{x}{\sin x}} = 1 + \frac{x^2}{12} + \frac{x^4}{160} + \ldots$, разложение функци $R_2(t,\varphi)$ в ряд по степеням малых величин находим путем перемножени рядов для $\sqrt{\frac{t-\varphi}{\sin(t-\varphi)}}$ и $\sqrt{\frac{t+\varphi}{\sin(t+\varphi)}}$. Аналогично находится разложе ние в ряд функций $R_1(t,\varphi)$. Функция $R_3(t,\varphi)$ разлагается в ряд по сте пеням $\left(\frac{\sin\varphi}{\sin t}\right)^2$. Удержав в указанных рядах по несколько членов, выпол нив интегрирование и произведя некоторые преобразования, замечаем что интеграл I_1 разлагается в степенной ряд по степеням φ^2, а интегра I_2 в ряд по степеням φ^2 с коэффициентами, зависящими от $\ln\frac{4}{\varphi}$. Имее

$$A_1A_2 = I_1 = \frac{\pi}{2}\left[1 + \frac{1}{4}\varphi^2 + \frac{11}{192}\varphi^4 + \ldots\right]; \qquad (3)$$

$$A_2A_3 = I_2 = \ln\frac{4}{\varphi} + \left(\frac{1}{4}\ln\frac{4}{\varphi} - \frac{1}{12}\right)\varphi^2 + \left(\frac{11}{192}\ln\frac{4}{\varphi} - \frac{193}{5760}\right)\varphi^4 + \ldots \qquad (4)$$

Обратив ряд (3), находим

$$\lambda = A_2A_3 : A_1A_2 = \frac{2}{\pi}\ln\frac{4}{\varphi} - \frac{1}{6\pi}\varphi^2 - \frac{73}{2880\pi}\varphi^4 - \ldots \qquad (5)$$

Удержав в правой части равенства (5) только первое слагаемое, при ходим к приближенной формуле $\varphi = 4e^{-\pi\lambda/2}$, степень точности которо оценим следующим образом. Исходя из заданного λ, находим приближен ное значение φ по формуле $\varphi = 4e^{-\pi\lambda/2}$; пусть $\bar\lambda = \bar\lambda(\lambda)$ — точное значе ние отношения сторон прямоугольника, соответствующее найденному φ а $\lambda^*(\lambda)$ — вычисленное с достаточно большой точностью приближенно значение величины $\bar\lambda = \bar\lambda(\lambda)$. Представление о степени точности формул $\varphi = 4e^{-\pi\lambda/2}$ дает величина $|\lambda^*(\lambda) - \lambda| : \lambda = \eta = \eta(\lambda)$. Беря при больши λ в качестве $\lambda^*(\lambda)$ сумму первых двух слагаемых ряда (5), находим $\eta(\lambda) = \frac{8}{3\pi\lambda}e^{-\pi\lambda}$. Числа $\eta(1) = 0{,}04$; $\eta(2) = 0{,}0008$; $\eta(5) = 2{,}6\cdot10^{-8}$; $\eta(10) = 1{,}9\cdot10^{-15}$ свидетельствуют, с одной стороны, о быстром росте степен точности формулы $\varphi = 4e^{-\pi\lambda/2}$ при росте λ, а с другой стороны, о приме нимости этой формулы практически для всех $\lambda \geqslant 1$. При подсчете числ $\eta(1) = 0{,}04$ были использованы три члена ряда (5).

II. Пусть заданному λ соответствуют φ, которое неизвестно, и величина также неизвестная, такая, что равенство $\varphi = 4e^{-\pi\widetilde{\lambda}^*/2}$ является точм. Построим числа $\widetilde{\lambda}_0, \widetilde{\lambda}_1, \ldots, \widetilde{\lambda}_k$ такие, что $\widetilde{\lambda}_k \to \widetilde{\lambda}^*$ при $k \to \infty$. Полом $\widetilde{\lambda}_{k+1} = \widetilde{\lambda}_k + \Delta\lambda_k$, где $\Delta\lambda_k = \lambda - \bar{\lambda}_k$; $\bar{\lambda}_k$ соответствует $\bar{\varphi}_k = 4e^{-\pi\widetilde{\lambda}_k/2}$. исла $\bar{\lambda}_k$ могут приближенно вычисляться при помощи ряда (5). Можно лагать $\widetilde{\lambda}_0 = \lambda$.

Пример 1. Пусть $\lambda = 1$. Имеем $\bar{\lambda}_0 = 0{,}96$; $\bar{\lambda}_1 = 1{,}0046$, $\bar{\lambda}_2 = 1{,}0000$.

Пример 2. Пусть $\lambda = 2$. Имеем $\bar{\lambda}_0 = 1{,}998408$; $\bar{\lambda}_1 = 1{,}999984$.

III. Множество прямоугольников, соответствующих множеству значей φ из интервала $0 < \varphi < \pi/4$, будем рассматривать как один прямоольник переменной длины и проследим в общих чертах характер линения (деформации) этого прямоугольника при уменьшении постояний φ. В силу симметрии достаточно проследить деформацию правой ловины $A_1A_2A_6A_5$ (рис. 1). Пусть граничная точка A прямоугольника а рис. 1 точка A не показана) является образом точки $B(e^{i\psi})$ единичй окружности, где ψ — фиксированная достаточно малая положительная личина. Пусть постоянная φ, монотонно уменьшаясь, проходит через ачение ψ. Точка A при $\varphi > \psi$ находится между точками A_7 и A_2, при $= \psi$ совпадает с точкой A_2, при $\varphi < \psi$ находится между точками A_2 и . Расстояние l точки A от прямой A_5A_6 при $\varphi > \psi$ возрастает, при $= \psi$ достигает максимума, который приближенно равен $l_{\max} = \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\psi}$, при $\varphi < \psi$ убывает и быстро стремится к предельному значению $l_{\min}$. к как при $\psi \gg \varphi$ имеем приближенное равенство $l = \frac{1}{2} \ln \operatorname{ctg} \frac{\psi}{2} + \frac{1}{8}\left(\frac{\varphi}{\psi}\right)^2$, $l_{\min} = \frac{1}{2} \ln \operatorname{ctg} \frac{\psi}{2}$. Для малых ψ можно положить $l_{\min} = \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\psi}$. Велина $l_{\max} - l_{\min}$ как бы характеризует абсолютное сжатие, а величина $_{\max} - l_{\min}) : A_1A_2 = \frac{\ln 2}{\pi} = 0{,}22$ — относительное сжатие прямоугольника. лагая $\lambda = 2\lambda_1$, $l_{\min} : A_1A_2 = \lambda_2$, $\lambda_1 - \lambda_2 = \mu$, находим $\frac{\varphi}{\psi} = 2e^{-\pi\mu} = \gamma(\mu)$, $- l_{\min}) : A_1A_2 = \frac{1}{8}\left(\frac{\varphi}{\psi}\right)^2 : \frac{\pi}{2} = \frac{1}{\pi} e^{-2\pi\mu} = \omega(\mu)$. Так как $\gamma(1) = 0{,}086$, то ловие $\varphi \ll \psi$, на котором основана справедливость приближенной форлы $l = \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\psi} + \frac{1}{8}\left(\frac{\varphi}{\psi}\right)^2$, а следовательно, и формулы $\omega(\mu) = \frac{1}{\pi} e^{-2\pi\mu}$, жно считать выполненным при $\mu \geqslant 1$. Величина относительного сжатия $\frac{2}{}$, а также числа $\omega(1) = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$, $\omega(2) = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$, $\omega(5) = 7{,}2 \cdot 10^{-15}$ идетельствуют о том, что наиболее сильной деформации подвергается шь узкая полоса прямоугольника, непосредственно прилегающая к ороне A_1A_2, а деформациями полос, находящихся от стороны A_1A_2 на сстоянии $\mu \geqslant 1$, практически можно пренебречь. Ширину полосы, котоя подвергается заметной деформации, можно считать равной единице.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
9 III 1959

Доклады Академии наук СССР
1956. Том 126, № 6

МАТЕМАТИК

Н. И. ФЕЛЬДМАН

О МЕРЕ ТРАНСЦЕНДЕНТНОСТИ ЧИСЛА π И ЛОГАРИФМОВ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ ЧИСЕЛ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 III 1959)

Мерой трансцендентности числа ζ называют функцию

$$\Phi(H, n, \zeta) = \min_{|a_k| \leqslant H} |a_0 + a_1\zeta + \ldots + a_n\zeta^n|; \tag{1}$$

a_k — целые рациональные числа; $a_0^2 + a_1^2 + \ldots + a_n^2 > 0$.

Если ζ — трансцендентное число, то $\Phi(H, n, \zeta)$ всегда больше нул
В то же время мера трансцендентности должна достаточно быстро убы
зать вместе с ростом H или n, именно:

$$\Phi(H, n, \zeta) \leqslant \begin{cases} c^n H^{-n}, & \text{если } \zeta \text{ — вещественное число,} \\ c^n H^{-\frac{n-1}{2}}, & \text{если } \zeta \text{ — комплексное число.} \end{cases} \tag{2}$$

Здесь c зависит лишь от ζ.

Получаемые оценки функции $\Phi(H, n, \zeta)$ естественно сравнивать с н
равенством (2).

Оценке снизу меры трансцендентности числа π и логарифмов алгебраи
ческих чисел был посвящен ряд работ. Такие оценки были дан
Д. Д. Мордухай-Болтовским [1], Попкеном [2] и Зигелем [3]. Поздне
Малер [4] дал более точные оценки: он показал, что

$$\Phi(H, n, \ln\alpha) \geqslant c_1(n) H^{-c^n},$$
$$\Phi(H, n, \pi) \geqslant c_1(n) H^{-c^n}. \tag{3}$$

Здесь n фиксированное; $\ln\alpha$ — вещественная ветвь логарифма положител
ного рационального числа; постоянные $c_1(n)$ и $c > 1$ не зависят от H.

Автор настоящей статьи получил неравенства

$$\Phi(H, n, \ln\alpha) > e^{-\gamma_1 n^2 \ln(n+1)(1+n\ln n + \ln H)\ln(2+n\ln n + \ln H)},$$
$$\Phi(H, n, \pi) > e^{-\gamma_2 n(1+n\ln n + \ln H)\ln(2+n\ln n+\ln H)}, \tag{4}$$

где γ_1 зависит лишь от алгебраического числа α и выбора ветви логарифм
а γ_2 — абсолютная постоянная [5,6]. Здесь n и H могут изменяться нез
висимо друг от друга.

Малер [7,8] уточнил неравенства (3) и распространил их на логарифм
любых алгебраических чисел. Полученные им оценки соответствуют н
равенствам

$$\Phi(H, n, \ln\alpha) > H^{-c^n},$$
$$\Phi(H, n, \pi) > H^{-c_1^n}, \quad c, c_1 > 1. \tag{5}$$

(Малер формулирует свои результаты в несколько иной форме.)

Оценки (5) точнее оценок (4), если $\ln\ln H \geqslant n$. Для n, растущих рее, чем $\ln\ln H$, оценки (4) точнее.

Усовершенствование метода, с помощью которого были получены неенства (4) *, позволяет для $n < \sqrt[4]{\ln H}$ получить неравенства

$$\Phi(H, n, \ln\alpha) > H^{-\gamma_0 n^2 \ln^3 (n+1)},$$
$$\Phi(H, n, \pi) > H^{-\gamma n \ln (n+1)}, \qquad (6)$$

γ — абсолютная постоянная, а γ_0 зависит лишь от $\ln\alpha$.

Неравенства (6) значительно ближе к естественной границе (2), чем авенства (5). Очевидно, существуют такие постоянные n_1 и $n_2(\ln\alpha)$, для $n > n_1$ (соответственно $n > n_2$) неравенства (6) будут точнее авенств (5).

Оценки меры трансцендентности числа тесно связаны с оценками ости между этим числом и алгебраическими числами. Для числа π огарифмов алгебраических чисел справедливы неравенства

$$|\pi - \xi| > e^{-\gamma_3 n \ln (n+2) \ln H}, \qquad (7)$$
$$|\ln\alpha - \xi| > e^{-\gamma_4 n^2 \ln^2 (n+2) \ln H}.$$

сь $n < \sqrt[4]{\ln H}$; γ_3 — абсолютная постоянная; γ_4 зависит лишь от $\ln\alpha$, — алгебраическое число степени n и высоты H. До сих пор для разтей $|\pi - \xi|$ и $|\ln\alpha - \xi|$ были известны оценки типа (4) и (5).

Соответствующее улучшение получается и для оценки снизу суммы

$$|\ln\alpha_1 - \xi_1| + \ldots + |\ln\alpha_k - \xi_k|,$$

$\alpha_1, \ldots, \alpha_k$, $\xi_1, \ldots, \xi_k$ — алгебраические числа.

Московский геолого-разведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Д. Мордухай-Болтовский, C. R., **176**, 724 (1923). [2] J. Popken, h. Zs., **29**, 542 (1929). [3] C. L. Siegel, Abh. Preuss. Akad. Wiss., № 1 (1929). . Mahler, J. reine u. angew. Math., **166**, 118 (1932). [5] Н. И. Фельдман, Н, **66**, 565 (1949). [6] Н. И. Фельдман, Изв. АН СССР, сер. матем., **15**, № 1, 1939). [7] K. Mahler, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, **245**, № 898, 371 (1953). . Mahler, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch., A, **56**, № 1, 30 (1953). . О. Гельфонд, Трансцендентные и алгебраические числа, М.— Л., 1952.

* Неравенства (4) были выведены благодаря использованию в первую очередь естного метода А. О. Гельфонда ([9]), с помощью которого он решил седьмую проему Гильберта.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГИДРОМЕХАНИ[КА]

Н. Н. КОЧИНА

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВБЛИЗИ ЦЕНТРА ВЗРЫВА И О ВОЗНИКНОВЕНИИ ДВУХ УДАРНЫХ ВОЛН

(Представлено академиком Л. И. Седовым 6 III 1959)

Задача о сильном точечном взрыве в идеальной сжимаемой среде рассм[о]тривалась Н. Н. Кочиной и Н. С. Мельниковой(2), а также Ю. Л. Якимов[ым] (3); движения предполагались автомодельными. Представляет интерес иссл[е]дование сред с уравнениями состояния, близкими к уравнениям состояни[й], соответствующим автомодельным движениям. При таком предположен[ии] в настоящей статье рассмотрена задача о точечном взрыве в сжимаем[ой] среде (в линеаризированной постановке).

Внутреннюю энергию среды всегда можно представить в виде

$$\varepsilon(p, \rho) = p_0 E(R, P) / \rho_0 + \text{const};$$
$$E(R, P) = P\varphi(R) + \Delta(R, P) \quad (R = \rho / \rho_0,\ P = p / p_0),$$

где φ и Δ — произвольные функции своих аргументов; p_0 — констан[та] размерности давления и ρ_0 — константа размерности плотности.

Так как

$$dS = \frac{d\varepsilon + p d(1/\rho)}{T}$$

есть полный дифференциал, при заданном $E(R, P)$ температура T уд[ов]летворяет линейному уравнению в частных производных (1)

$$T + \frac{\partial T}{\partial P}\left(R^2 \frac{\partial E}{\partial R} - P\right) - R^2 \frac{\partial T}{\partial R}\frac{\partial E}{\partial P} = 0.$$

Возьмем в качестве безразмерных переменных

$$\lambda = r / r_2, \quad q = a_1^2 / c^2 \ (c = dr_2 / dt), \quad f = v / c, \quad g = \rho / \rho_2, \quad h = p / p_2.$$

Индексом 2 отмечены величины за фронтом ударной волны, 1 — пер[ед] фронтом; a_1 — скорость звука в невозмущенной среде.

Учитывая (2), (1) и условия на фронте ударной волны, запишем [в] переменных (4) уравнения одномерного неустановившегося движен[ия] среды:

$$(f - \lambda)\frac{\partial f}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial f}{\partial q} - \frac{f}{2q}\right)\frac{dq}{ds} + \frac{q}{B}\frac{P_2}{R_2}\frac{1}{g}\frac{\partial \partial}{\partial \lambda} = 0,$$
$$\frac{(f - \lambda)}{g}\frac{\partial g}{\partial \lambda} + \frac{1}{R_2 g}\frac{\partial (R_2 g)}{\partial q}\frac{dq}{ds} + \frac{\partial f}{\partial \lambda} + \frac{(\nu - 1) f}{\lambda} = 0,$$
$$P_2(f - \lambda)\frac{\partial h}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial q}(P_2 h)\frac{dq}{ds} + \left[R_2(f - \lambda)\frac{\partial g}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial q}(R_2 g)\frac{dq}{ds}\right]\left[-\frac{\chi'(R)}{\chi(R)}P + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial R} + \frac{\chi'(R)}{\chi(R)}P\frac{\partial \Delta}{\partial P}\right) \Big/ \left(\varphi(R) + \frac{\partial \Delta}{\partial P}\right)\right] = 0,$$

где обозначено

$$s = \ln (p_1 / E_0)^{1/\nu} r_2, \quad B = \rho_0 a_1^2 / p_0,$$
$$\chi(R) = \exp \int \frac{dR}{R^2 \varphi(R)} \Big/ \varphi(R), \quad P_2 = P_1 + \frac{BR_1}{q}\left(1 - \frac{R_1}{R_2}\right),$$

$$P_1\left[\frac{1}{R_1} + \varphi(R_1)\right] + \Delta(R_1, P_1) - P_2\left[\frac{1}{R_2} + \varphi(R_2)\right] - \Delta(R_2, P_2) = \frac{B}{2q}\left[\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 - \right.$$

— полная энергия взрыва; $\nu = 1, 2, 3$ соответственно для случая плоской, индрической и сферической симметрии.

Решение задачи о точечном взрыве в сжимаемой среде сводится к егрированию нелинейной системы уравнений в частных производных с граничными условиями на фронте ударной волны, где $\lambda = 1$:

$$f(1, q) = 1 - R_1 / R_2(q), \quad g(1, q) = h(1, q) = 1 \tag{7}$$

еще некоторыми начальными и граничными условиями. Функции T и находятся соответственно из уравнений (3) и (2).

Для автомодельности движения достаточно, чтобы функция $\mathrm{E}(R, P)$ ела вид [1,4].

$$\mathrm{E}(R, P) = P\varphi(R). \tag{8}$$

В предположении, что в выражении (1) функция $\Delta(R, P)$ мала по сравнию с $P\varphi(R)$, используя (2) и (3), найдем следующие выражения для пературы и энтропии среды (Φ — произвольная функция своего аргута):

$$T = \exp\int\frac{dR}{R^2\varphi(R)}\left\{\Phi(\psi)\left[1 - \int\frac{\exp\left(-\int\frac{dR}{R^2\varphi(R)}\right)}{R^2\varphi(R)}\frac{\partial\Delta(R, \psi)}{\partial\psi}dR\right] + \right. \tag{9}$$

$$\left. + \Phi'(\psi)\int\exp\left(-\int\frac{dR}{R^2\varphi(R)}\right)\frac{\partial\Delta(R, \psi)}{\partial R}dR\right\}, \; S = S_0 + \frac{p_0}{\rho_0}\left\{\int\frac{1}{\Phi(\psi)}\left[d\psi + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \exp\left(-\int\frac{dR}{R^2\varphi(R)}\right)\frac{\partial\Delta(R, \psi)}{\partial R}dR\right]\right\}, \; \psi = P\varphi(R)\exp\left[-\int\frac{dR}{R^2\varphi(R)}\right].$$

Ясно, что если $\Delta(R, \psi) \equiv 0$, эти формулы определяют термодинамические нкции для автомодельного движения [1,2].

Остановимся теперь на частном случае $\Delta(R, P) = P^m\Delta_0(R)$ $(0 \leqslant m < 1)$. неаризируя условия (6) на ударной волне, получим зависимость функй P_2 и R_2 от q:

$$R_2 = R_{2a} + \xi q^n, \quad P_2 = \frac{1}{q}(\eta + \zeta q^n) + P_1 \quad (n = 1 - m); \tag{10}$$

$$R_1 = \frac{R_{2a}}{1 + 2R_{2a}\varphi(R_{2a})}, \quad \eta = BR_1\left(1 - \frac{R_1}{R_{2a}}\right), \quad \zeta = B\left(\frac{R_1}{R_{2a}}\right)^2\xi.$$

ри $q = 0$ формулы (10) описывают автомодельное движение; ξ — некотоя константа.)

Будем считать, что функции $s(q)$, $f(\lambda, q)$, $g(\lambda, q)$ и $h(\lambda, q)$ можно едставить в виде

$$s(q) = \frac{1}{\nu}\ln A_0 q + \frac{A}{\nu}q^n + \ldots, \quad f(\lambda, q) = f_0(\lambda) + q^n f_1(\lambda) + \ldots, \tag{11}$$

$$g(\lambda, q) = g_0(\lambda) + q^n g_1(\lambda) + \ldots, \quad h(\lambda, q) = h_0(\lambda) + q^n h_1(\lambda) + \ldots,$$

$$\left(A_0 = \left(\frac{2}{2 + \nu}\right)^2\frac{1}{\alpha}\frac{p_1}{\rho_1 a_1^2}\right);$$

$= E_0 / E$, где E — константа, входящая в автомодельный закон движея ударной волны; A — неизвестная пока константа; $f_0(\lambda)$, $g_0(\lambda)$ и $h_0(\lambda)$— нкции, дающие решение автомодельной задачи ($q = 0$), предполагаемое вестным.

Пользуясь формулами (10) и (11), линеаризируем систему (5). Получим нейную систему обыкновенных дифференциальных уравнений для функй $f_1(\lambda)$, $g_1(\lambda)$ и $h_1(\lambda)$:

$$\frac{b}{B}h_1' + g_0(f_0 - \lambda)f_1' + g_0\left[\nu\left(n - \frac{1}{2}\right) + f_0'\right]f_1 - \frac{b}{B}\frac{h_0'}{g_0}g_1 + \tag{12}$$

$$+ \frac{c - ab}{B}h_0' + \frac{\nu n A}{2}f_0 g_0 = 0,$$

$$(f_0-\lambda)\, g_1' + g_0 f_1' + \left[f_0' + \frac{(\nu-1)\, f_0}{\lambda} + \nu n\right] g_1 + \left[g_0' + \frac{(\nu-1)\, g_0}{\lambda}\right] f_1 + \nu a n g_0 = 0,$$

$$(f_0-\lambda)\left[h_1' - R_{2a}\frac{\chi'(R_0)}{\chi(R_0)}\, h_0 g_1'\right] + \left[h_0' - R_{2a}\frac{\chi'(R_0)}{\chi(R_0)}\, h_0 g_0'\right] f_1 +$$

$$+\left[\nu(n-1) - R_{2a}\frac{\chi'(R_0)}{\chi(R_0)}\, g_0'(f_0-\lambda)\right] h_1 - \Omega g_1 + \nu\left[n\left(A+\frac{c}{b}\right)+a\right] h_0 -$$

(12

$$-a(f_0-\lambda)\, h_0' - a\Omega g_0 + \frac{b^{m-1}R_{2a}^m h_0^m g_0'(f_0-\lambda)}{\varphi(R_0)}\left\{m\Delta_0(R_0)\,\frac{\chi'(R_0)}{\chi(R_0)} + \Delta_0'(R_0)\right\} = $$

$$\left(\Omega = \left\{R_{2a}^2\frac{[\chi''(R_0)\,\chi(R_0) - \chi'^2(R_0)]}{\chi^2(R_0)}(f_0-\lambda)\, g_0' + \nu n R_{2a}\frac{\chi'(R_0)}{\chi(R_0)}\right\} h_0\right),$$

$$R_0 = R_{2a}\, g_0, \quad a = \xi / R_{2a}, \quad b = \eta / R_{2a}, \quad c = \zeta / R_{2a}.$$

В силу (7) и (10) — (12) граничные условия на ударной волне прим вид

$$f_0(1) = 1 - R_1/R_{2a}, \quad g_0(1) = h_0(1) = 1,$$
$$f_1(1) = aR_1 / R_{2a}, \qquad g_1(1) = h_1(1) = 0. \qquad (1$$

При $\Delta(R,\ P) \equiv 0$ и $n = 1$ уравнения (12) с условиями (13) дают р шение линеаризированной задачи о точечном взрыве для среды с внутре ней энергией (8) для тех моментов времени, для которых уже нель пренебрегать давлением в невозмущенной среде. Аналогично тому, к сделано для этого случая в статье [2], производится оценка момент времени, до которых можно пользоваться: 1) автомодельными решениям исходя из линеаризированных условий на ударной волне, и 2) линеар зированными решениями, исходя из точных условий на ударной волн Случай $\Delta(R,\ P) \equiv 0$ и $n = 1$ для идеального газа был рассмотрен в р ботах [5-7] (точечный взрыв в идеальном газе с учетом противодавлени где использовались для этого случая уравнения, аналогичные (5) и (1

Рассмотрим в качестве примера среду, слабо отличающуюся от ид ального газа с показателем адиабаты $\gamma = 7$. Автомодельная задача име простое точное решение [1]. Переходя от переменных λ, q к переменны Λ, τ и вводя, как это сделано М. Л. Лидовым [8], функции F, G, H, т что

$$\Lambda = (\rho_1/E)^{1/5} r t^{-2/5}, \quad \tau = (p_0 E^{-2/5}\rho_0^{-3/5})^n t^{6/5 n}, \qquad (1$$

$$v = {}^1/_{10}\frac{r}{t}F, \quad \rho = {}^4/_3\,\rho_1^{6/5}E^{-1/5} r t^{-2/5} G, \quad p = \frac{1}{25}\rho_1^{6/5}E^{-1/5} r^3 t^{-12/5} H,$$

видим, что $F = G = H = 1$ есть решение автомодельной задачи. Полаг

$$F(\Lambda,\ \tau) = 1 + \tau f(\Lambda), \quad G(\Lambda,\ \tau) = 1 + \tau g(\Lambda), \ H(\Lambda,\ \tau) = 1 + \tau h(\Lambda), \qquad (1$$

получим точное решение системы (12) в виде

$$f(\Lambda) = -3\sum_{i=2}^{3} J_i(\Lambda)\,\Lambda^{k_i}; \quad g(\Lambda) = \sum_{i=1}^{3}\mu_i J_i(\Lambda)\,\Lambda^{k_i}; \ h(\Lambda) = \sum_{i=1}^{3}\sigma_i J_i(\Lambda)\,\Lambda^{}$$

$$k_1 = 4n; \quad \mu_1 = 1; \quad \sigma_1 = \frac{3}{k_1+3}; \qquad k_{2,3} = \frac{-(12n+17) \pm \sqrt{7(48n^2+40n+7)}}{4}$$

(1

$$\mu_i = \frac{4+k_i}{4n-k_i}, \quad \sigma_i = \frac{24+7k_i}{4n-k_i} \quad (i = 2, 3);$$

$$J_i(\Lambda) = C_i + (-1)^i\frac{D_{3i}}{3D_0}\int_1^{\Lambda}\Lambda^{-k_i-1}\Phi(\Lambda)\,d\Lambda \ \ (i = 1, 2, 3);$$

$$D_0 = \begin{vmatrix} \sigma_1 & 3+\sigma_2 & 3+\sigma_3 \\ 1 & 1+\mu_2 & 1+\mu_3 \\ \sigma_1 & 7+\sigma_2 & 7+\sigma_3 \end{vmatrix}; \qquad (16)$$

$$\Phi(\Lambda) = 24\,(25)^n R_1^{1-{}^3/_5 n} \Lambda^{1-3n} [{}^4/_3 R_1 \Lambda \Delta_0' ({}^4/_3 R_1 \Lambda) + 7m \Delta_0 ({}^4/_3 R_1 \Lambda)];$$

— произвольные константы; D_{3i} — миноры детерминанта D_0. В статье (7) дено решение (16) для случая $n = 1$, $\Delta(P, R) \equiv 0$.

Пусть для $0 \leqslant R \leqslant 4R_1\Lambda_*/3$ $\Delta_0(R) = CR^{-7m}$. Тогда для $0 \leqslant \Lambda \leqslant \Lambda_*$ $\Lambda) \equiv 0$ или, в силу (16), $J_i(\Lambda) = C_i' = J_i(\Lambda_*)$. Для этого интервала чений Λ, а значит и для значений Λ, близких к нулю, решение (16) падает с решением (4), найденным М. Л. Лидовым (8), рассматривавм другую задачу. Вследствие этого к решению (14), рассмотренному изи значения $\Lambda = 0$, полностью применимо предлагаемое М. Л. Лиым (8) качественное исследование системы обыкновенных дифференциных уравнений для функций $F(x)$, $G(x)$ и $H(x)$, где $x = \tau\Lambda^{k_2}$; при м $C_3' = 0$, C_1', C_2' и A определяются из формул (16) и условий на рной волне.

Детальное качественное исследование обыкновенных дифференциальных внений, проведенное нами для значений n в диапазоне $0 < n \leqslant 1$, поывает, что в зависимости от величины n и знака C_2' получаются слеющие картины движения за фронтом ударной волны:

1. При $0 < n < 0{,}54545$, $C_2' > 0$ решение продолжимо до центра симрии ($x = \infty$), где плотность и скорость обращаются в нуль, а давле конечно. Асимптотические формулы имеют вид

$$F = 4(k_2 + 3n)/7k_2 + C_4 x^{5/2k_2}; \quad G = C_5 x^{-1/2k_2}, \quad H = C_6 x^{-3/k_2}.$$

2. При $0 < n < 0{,}24760$, $C_2' < 0$, вблизи центра образуется расширяаяся со скоростью частиц полость, на границе которой давление и тность обращаются в нуль, причем $x = x_0 = \mathrm{const}$,

$$F = -4(3n - k_2)/k_2 + C_4(x - x_0); \quad G = C_5 (x - x_0)^{2/5}, \quad H = C_6 (x - x_0)^{7/5}.$$

3. При $0{,}66978 < n \leqslant 1$, $C_2' < 0$ решение продолжимо до центра симрии ($x = \infty$), где

$$F = 10 + C_4 x^{-5/3 l_2}, \quad G = C_5 x^{-6/l_2}, \quad H = C_6 x^{-36/l_2} \quad (l_2 = k_2 + 2n > 0).$$

4. Если для $0 \leqslant R \leqslant R_*$ $\Delta_0(R) \equiv 0$, то при $0{,}54545 < n \leqslant 1$, $C_2' > 0$, акже при $0{,}24760 < n < 0{,}66978$, $C_2' < 0$, наряду с ударной волной пространяющейся по невозмущенной среде, возникает вторая ударная на, движущаяся из центра симметрии медленнее первой. При $C_2' > 0$ мптотическое поведение решения таково, как в случае 1, при $C_2' < 0$ в случае 2.

В заключение выражаю благодарность Л. И. Седову за руководство отой и М. Л. Лидову за обсуждение.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957. [2] Н. Н. Кона, Н. С. Мельникова, Прикл. матем. и мех., 22, в. 1 (1958). [3] Ю. Л. Якив, Распространение ударных волн в идеальных средах с произвольными физическими йствами, Диссертация, М., 1959. [4] Г. М. Бам-Зеликович, Сборн. № 4 ретическая гидромеханика, 1949. [5] Н. С. Бурнова-Мельникова, Исдование задачи о точечном взрыве, Диссертация, М., 1953. [6] Akira Sakurai, Phys. Soc. Japan, 8, № 5 (1953); 9, № 2 (1954). [7] В. П. Коробейников, С. Мельникова, ДАН, 116, № 2 (1957). [8] М. Л. Лидов, ДАН, 120, № 6 58).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГИДРОМЕХАНИК

И. И. НОЧЕВКИНА

О ПРИБЛИЖЕННОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОСКИХ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 6 III 1959)

Рассмотрим плоское установившееся вихревое движение идеальной сж маемой жидкости, находящейся в магнитном поле, перпендикулярном плоскости течения x, y. Исследование взаимодействий магнитных и ги родинамических явлений проводящей среды с бесконечной проводимост и определение основных параметров среды математически сводится к шению системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных п изводных

$$\operatorname{rot}[\mathbf{vH}]=0, \quad \operatorname{div}\mathbf{H}=0, \quad (\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}=-\frac{1}{\rho}\nabla p+\frac{\mathbf{f}}{\rho},$$

$$\operatorname{div}\rho\mathbf{v}=0, \quad p=A(\psi)\rho^n-B(\psi),$$

где $\mathbf{H}(x, y)$ — напряженность магнитного поля; $\mathbf{f}(x, y)$ — объемная пл ность электромагнитных сил; $\psi(x, y)$ — функция тока; $\rho(x, y)$ — плотно среды; $p(\rho, \psi)$ — давление; $\mathbf{v}(\rho, \psi)$ — вектор скорости; $A(\psi)$, $B(\psi)$ — фу ции, характеризующие распределение энтропии, постоянные вдоль лин тока.

Из уравнений неразрывности и уравнения поля находим первый теграл системы (1)

$$\frac{H}{\rho}=a(\psi),$$

где $a(\psi)$ — функция от энтропии, постоянная вдоль линии тока.

Если ввести безразмерные величины

$$\mathbf{v}_{\sim}=\frac{\mathbf{v}}{a^*}, \qquad \mathbf{H}_{\sim}=\frac{\mathbf{H}}{a^*\sqrt{\rho^*}}, \qquad \rho_{\sim}=\frac{\rho}{\rho^*}, \qquad p_{\sim}=\frac{p}{\rho^* a^{*2}},$$

где ρ^* — плотность в адиабатически заторможенном газе, которую буд считать постоянной во всей области течения, $a^*=(\partial p/\partial\rho)_s^*$ — скорость з ка в адиабатически заторможенном газе, и подставить (2) в (1), то стема (1) в проекциях на координатные оси x, y примет вид

$$u_{\sim}\frac{\partial u_{\sim}}{\partial x}+v_{\sim}\frac{\partial u_{\sim}}{\partial y}=-\frac{1}{\rho_{\sim}}\frac{\partial}{\partial x}\left[p_{\sim}+Q_{\sim}(\psi)\rho_{\sim}^2\right],$$

$$u_{\sim}\frac{\partial v_{\sim}}{\partial x}+v_{\sim}\frac{\partial v_{\sim}}{\partial y}-\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial y}\left[p_{\sim}+Q_{\sim}(\psi)\rho_{\sim}^2\right],$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_{\sim}u_{\sim})+\frac{\partial}{\partial y}(\rho_{\sim}v_{\sim})=0, \quad p_{\sim}=n\rho_{\sim}^n-B_{\sim}(\psi), \quad Q_{\sim}(\psi)=\frac{a_{\sim}^2(\psi)}{8\pi}.$$

Система (3) равносильна системе обычных гидродинамических уравне- при новом уравнении состояния *

$$P(\rho,\ \psi) = Q(\psi)\rho^2 + n\rho^n - B(\psi), \tag{4}$$

член $Q(\psi)\rho^2$ — давление магнитного поля; $n\rho^n - B(\psi)$ — давление газа.
Представим вектор скорости в виде

$$\mathbf{v}(x, y) = \lambda(x,\ y)\operatorname{grad}\varphi(x,\ y), \tag{5}$$

$\varphi(x,\ y) = C$ — семейство поверхностей, ортогональных к линиям тока; $y)$ — коэффициент пропорциональности.
Уравнение неразрывности равносильно соотношениям

$$\lambda(x,\ y)\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{1}{\rho(x,y)}\frac{\partial\psi}{\partial y}, \qquad \lambda(x,\ y)\frac{\partial\varphi}{\partial y} = -\frac{1}{\rho(x,y)}\frac{\partial\psi}{\partial x}. \tag{6}$$

Проекция векторного уравнения движения на линии тока дает урав- ие Бернулли, действительное в случае неизэнтропического процесса ль каждой линии тока.

$$\frac{v^2}{2} = -\int\frac{dP}{\rho}. \tag{7}$$

Исследование характеристик среды в магнитном поле сводится к ин- ированию уравнений (6) при наличии соотношений (4), (7).
Уравнения (6) равносильны дифференциальному соотношению

$$dz = \left[\lambda(x,\ y)\,d\varphi + i\frac{1}{\rho(x,y)}\,d\psi\right]\frac{e^{i\theta}}{|\mathbf{v}|}, \tag{8}$$

$\theta(x,\ y)$ — угол между вектором скорости и осью Ox, $z = x + iy$.
Вводим новые независимые переменные ρ и θ; уравнения (6) в новых еменных получаем из условия интегрируемости (8):

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = -\frac{\left[\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{1}{v}\frac{dv}{d\rho}\right]}{\lambda}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = -\frac{1}{\rho\left[\frac{d\lambda}{d\rho} - \lambda\frac{1}{v}\frac{dv}{d\rho}\right]}\frac{\partial\psi}{\partial\rho}. \tag{9}$$

Уравнения (9) действительны вдоль линий тока. Положим $n = 2$ в (4). внение состояния представим в виде

$$P(\rho,\ \psi) = R(\psi)\rho^2 - B(\psi), \quad R(\psi) = Q(\psi) + 2. \tag{10}$$

Из (7), (10) определим величины

$$v^2(\rho, \psi) = 4R(\psi)(\rho^* - \rho), \quad v\frac{dv}{d\rho} = -2R(\psi), \quad \frac{1}{v}\frac{dv}{d\rho} = -\frac{1}{2(\rho^* - \rho)}, \tag{11}$$

ρ^* — плотность в заторможенном потоке (постоянная интегрирования $= 4R(\psi)\rho^*)$.
Величина $\frac{1}{v}\frac{dv}{d\rho}$ является инвариантом относительно линий тока, что да- возможность искать решение уравнений (9) во всей области течения . После подстановки (11) в (9) имеем

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = -\left[\frac{\frac{1}{\rho^2} - \frac{1}{2\rho(\rho^* - \rho)}}{\lambda}\right]\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \tag{12а}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = -\left[\frac{1}{\rho\left[\frac{d\lambda}{d\rho} + \frac{\lambda}{2(\rho^* - \rho)}\right]}\right]\frac{\partial\psi}{\partial\rho}. \tag{12б}$$

---

* Индекс в дальнейшем будем опускать.

Определим связь между λ и ρ, подчинив выражение в скобках (1[illegible] условию

$$\frac{\frac{1}{\rho^2} - \frac{1}{2\rho(\rho^* - \rho)}}{\lambda} = -1. \quad (1$$

Из (13) определим

$$\lambda(\rho) = -\frac{2\rho^* - 3\rho}{2\rho^2(\rho^* - \rho)}. \quad (1$$

Введем функцию Чаплыгина ([1])

$$K(\rho) = \frac{1}{\rho\left[\frac{d\lambda}{d\rho} + \frac{\lambda}{2(\rho^* - \rho)}\right]}. \quad (1$$

Дифференцируя (14), определим $d\lambda / d\rho$. После подстановки $\lambda(\rho$ $d\lambda / d\rho$ в (15) получим

$$K(\rho) = \frac{4\rho^2(\rho^* - \rho)^2}{15\rho^2 - 20\rho\rho^* + 8\rho^{*2}}. \quad (1$$

Уравнения (12) на основании (13), (15) принимают вид

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = \frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = -K(\rho)\frac{\partial\psi}{\partial\rho}. \quad (1$$

Вводим независимую переменную $r(\lambda)$. Уравнения (17) в переменн r и θ имеют вид

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r} = \left[\frac{2\rho^3(\rho^* - \rho)^2}{r'(\lambda)\left[6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right]}\right]\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} = \left[\frac{-Kr'(\lambda)\left[6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right]}{2\rho^3(\rho^* - \rho)^2}\right]\frac{\partial\psi}{\partial r}$$
(1

Из (18) можно получить уравнение для функции тока $\psi(r, \theta)$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{d}{dr}\ln\left[\frac{Kr'(\lambda)\left[6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right]}{2\rho^3(\rho^* - \rho)^2}\right]\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\left[2\rho^3(\rho^* - \rho^2)\right]^2}{K\left[r'(\lambda)\left(6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right)\right]^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} =$$
(1

Аналогичное уравнение получается для функции $\varphi(r, \theta)$.

Будем искать $\lambda(r)$ и $K(r)$ так, чтобы получить уравнение состоян близкое к заданному (10) и чтобы (19) приняло канонический вид, уд ный для интегрирования ([2]).

Из (19) положим

$$\frac{d}{dr}\ln\frac{Kr'(\lambda)\left(6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right)}{2\rho^3(\rho^* - \rho)^2} = \frac{1}{r},$$

откуда

$$\frac{\partial r}{\partial\lambda} = Cr\frac{2\rho^3(\rho^* - \rho)^2}{K\left(6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right)^2};$$

$$\frac{\left[2\rho^3(\rho^* - \rho)^2\right]^2}{\left(\frac{\partial r}{\partial\lambda}\right)^2 K\left(6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right)^2} = \frac{K}{C^2r^2} = \frac{D}{C^2}\left(\frac{1}{r^2} - 1\right).$$

Из (22) имеем

$$K(r) = D(1 - r^2).$$

Подставляя (23) в (21), получим

$$\frac{\partial r}{\partial\lambda} = Cr\frac{2\rho^3(\rho^* - \rho)^2}{D(1 - r^2)\left(6\rho^2 - 9\rho\rho^* + 4\rho^{*2}\right)}.$$

Соотношения (23), (24) определяют семейство функций $K(r)$, завися от постоянных величин C, D и E (постоянной интегрирования). Опр

постоянные так, чтобы получить наилучшую аппроксимацию к задан-
у соотношению (10) в интересующем нас диапазоне чисел M. Выбор
ичин D, C, E произведем так, чтобы для определенного числа M_1
ения приближенной функции Чаплыгина и ее первой и второй про-
дных были соответственно равны точной функции Чаплыгина и ее
изводным для заданного неизэнтропического процесса. Значение ρ_1,
ветствующее данному числу M_1, определим из (25)
мощью (10), (11):

$$M=\sqrt{\frac{2(\rho^*-\rho)}{\rho}}. \tag{25}$$

Уравнение (19) после выбора коэффициентов при-
ится к виду

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{D_1}{C_1^2}\left(1-\frac{1}{r^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}=0. \tag{26}$$

Применим к (26) метод Фурье. Положим

$$\psi(r,\theta)=f_n(r)\,e^{2in\theta}. \tag{27}$$

Для определения функции $f_n(r)$ получим уравне-
Бесселя

$$\frac{d^2f_n}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{df_n}{dr}+\frac{4n^2D_1}{C_1^2}\left(\frac{1}{r^2}-1\right)f_n=0. \tag{28}$$

С помощью данного метода получено решение
числе $M=1{,}73$. Удовлетворительная аппрокси-
ция имела место в диапазоне $1{,}56\leqslant M\leqslant 1{,}9$ (см.
. 1).

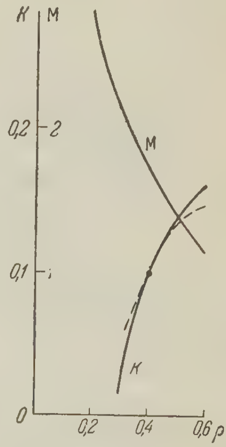


Рис. 1. Сплошной линией представлена функция Чаплыгина, соответствующая точному уравнению состояния, пунктиром — приближенная функция Чаплыгина при различных числах M

Метод применим при исследовании до- и сверхзвуковых неизэнтропи-
ких течений в ограниченных диапазонах чисел M при уравнении со-
яния, заданном в виде

$$P=A(\psi)\rho^n-B(\psi)\qquad (n=1;\,1,5;\,2;\,3;\,\ldots).$$

Когда $\operatorname{rot}\mathbf{v}\parallel\mathbf{v}$, т. е. процесс можно рассматривать как изэнтропиче-
ий, метод применим к исследованию характеристик газа при наличии
внения состояния вида

$$p=A(\psi)\rho^2+A_1(\psi)\rho^n-B(\psi)\qquad (n=1;\,1{,}5;\,2;\,3;\,\ldots).$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Чаплыгин, Собр. соч., 2, Изд. АН СССР, 1933. [2] Л. И. Седов,
орн. Теоретическая гидромеханика, № 4, 1949.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГИДРОМЕХАНИК

Е. В. РЯЗАНОВ

НЕКОТОРЫЕ ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МАГНИТНОЙ ГАЗОДИНАМИКИ ПРИ НАЛИЧИИ СИЛ СОБСТВЕННОГО ТЯГОТЕНИЯ И НУЛЕВОГО ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ

(*Представлено академиком Л. И. Седовым 17 III 1959*)

Для уяснения вопросов, связанных с движением космических газов масс, представляет интерес изучение движений газа при наличии сил с ственного тяготения и магнитного поля. Адиабатические движения гра тирующих масс газа в магнитном поле рассматривались в работах (1

В настоящей заметке даются некоторые точные решения уравнений м нитной газодинамики, описывающие одномерные неустановившиеся движ ния гравитирующего совершенного газа при цилиндрической симметрии д случая, когда в области течения предполагается отсутствие градиента т пературы. При этом считается, что скорость v частицы газа является лин ной функцией ее расстояния r от оси симметрии, проводимость газа бес нечна, вязкость и теплопроводность отсутствуют.

Линейная зависимость скорости от радиуса использовалась ранее м гими авторами при решении ряда задач как об адиабатических движени газа ([1-7]), так и о движениях с нулевым градиентом температуры ([8]). В п следнем случае, следовательно, вместо обычного уравнения адиабатичнос в области течения выполняется условие

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0,$$

т. е. считается, что при наличии интенсивного теплообмена между час цами газа температура не зависит от координаты, но может меняться с теч нием времени. В частности, условие (1) верно при изотермических течения

1. Пусть магнитное поле перпендикулярно траекториям частиц га при этом магнитные силовые линии могут быть: 1) либо прямыми, паралле ными оси симметрии, 2) либо концентрическими окружностями с центра на оси симметрии; 3) либо винтовыми линиями.

Вводя обозначения $h_z = H_z^2 / 8\pi$, $h_\varphi = H_\varphi^2 / 8\pi$, где H_z и H_φ — осевая трансверсальная компоненты вектора напряженности магнитного по будем иметь: в случае 1) $h_z \neq 0$, $h_\varphi = 0$; в случае 2) $h_z = 0$, $h_\varphi \neq 0$, случае 3) $h_z \neq 0$, $h_\varphi \neq 0$.

Уравнения магнитной газодинамики с учетом сил тяготения и условия (запишутся в переменных Эйлера следующим образом:

$$\rho \frac{dv}{dt} + \frac{\partial}{\partial r}(p + h_\varphi + h_z) + \frac{2}{r}(h_\varphi + Gm\rho) = 0,$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\left(\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v}{r}\right) = 0, \qquad \frac{\partial m}{\partial r} = 2\pi\rho r, \qquad (\ $$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{h_\varphi}{r^2\rho^2}\right) = 0, \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{h_z}{\rho^2}\right) = 0, \quad p = \varphi(t)\,\rho.$$

Здесь $\varphi(t)$ — некоторая функция от времени, заранее не определенна все остальные обозначения ясны из уравнений.

Если зависимость скорости частицы газа от координаты и времени ...ять в виде

$$v = \frac{r}{\mu(t)} \frac{d\mu}{dt}, \tag{3}$$

...де $\mu(t)$ — произвольная функция от времени, то система уравнений (2) ...удет допускать существование следующих трех типов точных частных ...ешений:

I. $$\rho = \frac{P'}{r\mu}, \quad p = n_1 \frac{P'}{r\mu^3}, \quad h_z = \left(n_2 P - n_1 \frac{\mu}{r} P' + n_3\right) \mu^{-4},$$

$$h_\varphi = \frac{1}{r^2}\left[n_4\left(\frac{r^2}{\mu^2} P - 2P_1\right) - 2\pi G P^2 + n_5\right], \quad m = 2\pi P.$$

...десь $P(\xi)$ — произвольная функция от лагранжевой координаты ξ ($\xi = r/\mu$); ...трих означает дифференцирование по ξ. Функция $P_1(\xi)$ связана с функ...ией $P(\xi)$ по формуле $P_1' = \xi P$. Функция $\varphi(t)$ имеет вид $\varphi(t) = n_1\mu^{-2}$. ...ависимость $\mu(t)$ находится из дифференциального уравнения $(d\mu/dt)^2 = n_2\mu^{-2} - 2n_4 \ln\mu + n_6 = f_1(\mu)$; $n_1, \ldots, n_6$ — произвольные постоянные.

II. $$\rho = \frac{P'}{r\mu}, \quad p = n_7 \frac{P'}{r\mu}, \quad h_z = (n_8 P + n_9)\mu^{-4},$$

$$h_\varphi = \frac{1}{r^2}\left[n_{10}\left(\frac{r^2}{\mu^2} P - 2P_1\right) - n_7\left(\frac{r}{\mu} P' - 2P\right) - 2\pi G P^2 + n_{11}\right], \quad m = 2\pi P.$$

Здесь $\varphi = n_7$; $(d\mu/dt)^2 = n_8\mu^{-2} - 2n_{10}\ln\mu + n_{12} = f_2(\mu)$; $n_7, \ldots, n_{12}$ — произвольные постоянные.

III. $$\rho = \delta_1 e^{-b_1\xi^2}\mu^{-2}, \quad p = \delta_1 e^{-b_1\xi^2}\mu^{-2}\varphi(t),$$

$$h_z = \left[\delta_1 b_3 \int e^{-b_1\xi^2}\xi\, d\xi + \delta_2\right]\mu^{-4}, \quad m = 2\pi\delta_1 \int e^{-b_1\xi^2}\xi\, d\xi, \tag{4}$$

$$h_\varphi = \frac{1}{r^2}\left[\delta_1 b_2 \int \xi^3 e^{-b_1\xi^2} d\xi - 4\pi G\delta_1^2 \int \xi e^{-b_1\xi^2}\left(\int e^{-b_1\xi^2}\xi\, d\xi\right) d\xi + \delta_3\right].$$

Здесь $\varphi(t)$ — произвольная функция; $(d\mu/dt)^2 = b_3\mu^{-2} + 4b_1 F - 2b_2\ln\mu + b_4 = f_3(\mu)$; $F(t) = \int \varphi(t)\mu^{-1} d\mu$; $b_1, \ldots, b_4, \delta_1, \ldots, \delta_3$ — произвольные постоянные.

Если в этих решениях положить всюду $G = 0$, то получим уже известные решения [8] для случая, когда гравитационные силы отсутствуют.

В зависимости от вида функций $f_1(\mu)$, $f_2(\mu)$, $f_3(\mu)$ решения I, II, III могут описывать различные случаи движения газа. Исследование возможных движений газа при полученных нами зависимостях $f_1(\mu)$, $f_2(\mu)$, $f_3(\mu)$ мы приводить не будем. Для $f_1(\mu)$ и $f_2(\mu)$ это было довольно подробно сделано в работах [2, 3]. Отметим только, что при некоторых значениях входящих в функции $f_1(\mu)$, $f_2(\mu)$, $f_3(\mu)$ коэффициентов возможны движения типа периодических пульсаций, разлета от оси симметрии, схлопывания к оси и др. Наличие в выражении $f_3(\mu)$ произвольной функции F позволяет получить самые различные типы движений.

2. Используя полученные нами решения, можно построить течения с ударными волнами, аналогично тому как это было сделано раньше в работах [1, 5–8]. Заметим при этом, что в работе [1] учитывались силы тяготения, а в работе [8] — магнитные силы.

Для построения течений с ударными волнами воспользуемся, например, решением типа III. Будем считать, что течение за ударной волной описывается формулами (3), (4). На поверхности ударной волны, распространяющейся со скоростью c по покоящемуся газу ($v_1 = 0$), должны выполняться

следующие условия:

$$\rho_2 (c - v_2) = \rho_1 c;$$
$$h_{z2} (c - v_2)^2 = h_{z1} c^2;$$
$$h_{\varphi 2} (c - v_2)^2 = h_{\varphi 1} c^2;$$
$$p_2^* - \rho_2 v_2 (c - v_2) = p_1^*,$$

где $p^* = p + h_z + h_\varphi$, а индексом 2 отмечены величины непосредствен за фронтом ударной волны.

Условие сохранения энергии при переходе через поверхность удар волны выполняется за счет притока тепла из области возмущенного дви ния газа. Этот приток тепла обусловлен отсутствием градиента температу

Считая $\rho_1 (r)$ произвольной функцией, из условия (5) можно найти зак движения ударной волны $r_2 (t)$. В самом деле, так как

$$1 - \frac{v_2}{c} = 1 - \frac{r_2}{\mu} \frac{d\mu}{dr_2} = \frac{r_2}{\xi_2} \frac{d\xi_2}{dr_2},$$

то, подставляя в (5) значение ρ_2 из (4), получим

$$\rho_1 (r_2)\, r_2\, dr_2 = \delta_1 \xi_2 e^{-\frac{b_1 \xi_2^2}{2}} d\xi_2.$$

Из этого уравнения определяется зависимость r_2 от ξ_2, а следователь и зависимость $r_2 [\mu (t)]$.

Так как связь между ξ_2 и r_2 известна, то из (4), (6), (7) наход

$$h_{z1} (r_2) = \frac{h_{z2}}{\rho_2^2} \rho_1^2 (r_2) = \frac{\delta_2 + \delta_1 b_3 \int e^{-\frac{b_1 \xi_2^2}{2}} \xi_2 \, d\xi_2}{\delta_1^2 e^{-2b_1 \xi_2^2}} \rho_1^2 (r_2); \qquad (1$$

$$h_{\varphi 1} (r_2) = \frac{h_{\varphi 2}}{\rho_2^2} \rho_1^2 (r_2) =$$

$$= \frac{\left[\delta_3 + \delta_1 b_2 \int \xi_2^3 e^{-\frac{b_1 \xi_2^2}{2}} d\xi_2 - 4\pi G \delta_1^2 \int \xi_2 e^{-\frac{b_1 \xi_2^2}{2}} \left(\int e^{-\frac{b_1 \xi_2^2}{2}} \xi_2 \, d\xi_2\right) d\xi_2\right]}{\delta_1^2 \xi_2^4 e^{-2b_1 \xi_2^2}} r_2^2 \rho_1^2 (r_2). \qquad (1$$

Из равновесного распределения характеристик газа, даваемого формул

$$\frac{\partial}{\partial r} (\rho_1 + h_{z1} + h_{\varphi 1}) + \frac{2}{r} (h_{\varphi 1} + G m_1 \rho_1) = 0, \qquad (1$$

используя зависимости $\rho_1 (r)$, $h_{z1} (r)$ и $h_{\varphi 1} (r)$, можно найти начальное ра пределение давления $p_1 (r)$. Затем из условия (8) определяется функц $F [\mu (t)]$, и задача построения течения с ударной волной полностью решен

Для построения течений с ударными волнами можно использовать так решения типа I или II. Вид зависимости $\rho_1 (r)$ в каждом из этих дв случаев также произволен. Связь между функциями $\rho_1 (r_2)$ и $P (\xi_2)$ опред лится из условий (5) — (8) на ударной волне и уравнения (12).

Автор выражает благодарность Л. И. Седову, а также В. П. Коробе никову и А. Г. Куликовскому за внимание к работе и ценные совет

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. I. Sedov, Rev. Modern Phys., 30, № 3 (1958). [2] А. Г. Куликовски Диссертация, МГУ, 1958. [3] Е. В. Рязанов, Прикл. матем. и мех., 23, в. 1 (195 [4] Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957. [5] В. П. К робейников, Е. В. Рязанов, Прикл. матем. и мех., 22, в. 2 (195 [6] Е. В. Рязанов, Прикл. матем. и мех., 22, в. 5 (1958). [7] И. С. Шикин, ДА 122, № 1 (1958). [8] В. П. Коробейников, Е. В. Рязанов, ДАН, 124, (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

АСТРОНОМИЯ

А. А. НИКИТИН

ЭФФЕКТ АВТОИОНИЗАЦИИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЛИНИЙ В ЗВЕЗДНЫХ СПЕКТРАХ

(*Представлено академиком В. Г. Фесенковым 20 III 1959*)

Ранее отмечалось ([1]), что интенсивность некоторых линий в звездных спектрах может зависеть от возбуждения и ионизации не только внешних, но и внутренних электронов. Атом, находящийся после выброса внутреннего электрона в возбужденном состоянии, может возвратиться в нормальное состояние либо путем изучения кванта, либо путем безрадиационного перехода — выброса одного или нескольких электронов из внешней оболочки. Для легких элементов, как следует из ([2]), такие безрадиационные переходы— автоионизация гораздо более вероятны, чем переходы с излучением радиации.

Если допустить существование в оболочке звезды поля радиации, способного ионизовать атомы с выбросом внутреннего электрона, то следствием этого процесса и последующей автоионизации должно быть:

1. Распределение атомов по состояниям ионизации в некоторых случаях может стать аномальным, например, в спектре появятся линии элемента, находящегося в низшей или высшей стадии ионизации, но будут слабыми или будут отсутствовать линии, относящиеся к промежуточным стадиям. Возможно и другое явление: элементы с примерно одинаковыми потенциалами ионизации внешнего электрона могут находиться в различных стадиях ионизации. Указанная аномалия может быть особенно заметна, если поле излучения нестационарно. В нестационарном поле в принципе возможны и случаи, кода линии эмиссии элемента в более высокой стадии ионизации появятся раньше линий этого же элемента в более низкой стадии ионизации.

2. При ионизации атома с выбросом внутреннего K- или L-электрона вновь образованный ион будет находиться не в основном состоянии, а в возбужденном (некоторые из таких ионов метастабильны). Если этот процесс достаточно интенсивен, то он должен сказаться определенным образом на яркостях эмиссионных линий, связанных с возбужденным уровнем.

3. Так как автоионизация наиболее вероятна для легких элементов, то ее действие должно проявиться наиболее полно у C, N, O, так как эти элементы наиболее обильны и многие их линии доступны для изучения. То же самое будет иметь место для некоторых ионов Fe и др., имеющих электронную структуру, подобную структуре C, N, O. Для этих ионов автоионизация возможна с выбросом не одного электрона, а нескольких — после такого процесса атом может оказаться многократно ионизованным. Следует еще заметить, что оже-электроны, образовавшиеся после автоионизации, обладают большими энергиями, что может сказаться на электронной температуре оболочки и т. д.

Обратимся к наблюдательным данным; начнем рассмотрение с новых звезд.

1. На определенном этапе развития новой в ее спектре появляются интенсивные линии N II, через некоторое время для ее спектра характерны

яркие эмиссионные линии N III, позднее в ряде случаев появляются интенсивные линии эмиссии N II ([3]). Развитие «азотного» спектра новых характерно иногда и появлением в поглощении линий N V, быстро меняющ свою интенсивность и положение в спектре ([3]). Эти особенности спектра а та можно попытаться качественно объяснить на основе изложенных вы соображений.

Под действием радиации, особенно интенсивной в области $\sim$400 эв, N ионизуется с выбросом K-электрона и одного оже-электрона из внешн оболочки. Ион N IV, образовавшийся в результате такого процесса, реко бинируя с электронами, дает эмиссию N III и затем N II. Следует заметит что, наряду с процессом ионизации N II$\rightarrow$N IV, также весьма интенсив идет обычный процесс N II$\rightarrow$N III, так как коэффициент поглощения у N изменяется с частотой медленно, как ν^{-1}. Наблюдения показывают большу интенсивность и переменность линий N III в поглощении. Эти же процесс могут внести дополнительные вклады в образование ионов N V. Ультр фиолетовая радиация должна воздействовать также на другие атомы и ион имеющие потенциалы ионизации с K-, L-, M-уровней $\sim$400 эв. В эту груп попадают ионы Fe XIII — Fe XV, дающие корональные линии. Как извес но ([3]), в спектрах новых, наряду с линиями Fe V, VI и т. д., найдены лини Fe X и Fe XIV. Подобное появление высокоионизованных линий CN, O линий Fe зарегистрировано и в спектрах других нестационарных звезд (и, по-видимому, в спектре Солнца и протуберанцев ([4]), где недавно на дены линии O, N в высокой стадии ионизации. Наблюдения ([5]) также пок зывают наличие в спектре Солнца переменного рентгеновского излучения иногда достигающего значительной интенсивности.

2. В оболочках некоторых звезд и туманностей найдены ионы, образо вавшиеся в результате внутренней ионизации атома. Так, в спектре тума ности NGC 7009 и др. ([6]) обнаружены линии N III, образовавшиеся при ре комбинации электрона с ионом N IV конфигурации $1s^2\,2s2p\,^3P_1$ (нормальна конфигурация $1s^22S^2\,^1s$). При определенных условиях интенсивность реком бинационного спектра N III может зависеть от скорости ионизации ион N III за счет выброса как s-, так и p-электронов. Структура иона Fe XI сходна со структурой N III, его конфигурация $1s^22s^22p^63s^23p$. Иониза ция Fe XIV может осуществляться также за счет выброса как 3 p-, так 3s-электронов. В последнем случае образуется Fe XV в состоянии 3 $p^3P_{0,1,2}$ переходы между подуровнями которого дают корональную линию λ 7059 62 интенсивность этой линии может зависеть от рассматриваемого процесса.

Можно привести и другие примеры, показывающие, что при исследова нии процессов ионизации и возбуждения в нестационарных звездах целесо образно в отдельных случаях включать в рассмотрение эффект автоиониза ции. В настоящей заметке рассматривалась качественная сторона вопроса.

Поступило
16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Никитин, Вестн. ЛГУ, в. 3, № 13 (1956). [2] G. Wentzel, Zs. f Phys., 43, 524 (1927). [3] Б. А. Воронцов-Вельяминов, Газовые туманности и новые звезды, гл. V, VI, VII, Изд. АН СССР, 1948. [4] F. S. Johnson, H. H. Malitson, et al., Ap. J., 127, № 1 (1958). [5] К. Ягер, Усп. физ. наук, 61, № 4 (1957). [6] A. Wyse, Ap. J., 95, № 3 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИКА

В. С. ГРЕЧИШКИН и Ф. И. СКРИПОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТОТ РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ В РЯДЕ ХЛОРАТОВ

(*Представлено академиком А. Н. Терениным 9 III 1959*)

Частота ядерного квадрупольного резонанса (я. к. р.) является функцией термодинамического состояния твердого тела. Зависимостью от давления практически часто можно пренебречь, но температурный ход изменения частоты я. к. р. достаточно резко выражен и имеет одинаковый порядок величины с изменениями колебательных частот кристаллической решетки. Уже в ранних экспериментах по наблюдению я. к. р. исследовалась зависимость частоты от температуры в транс-дихлорэтилене [1]. В дальнейшем теория температурной зависимости была разработана Байером [2], который учел вращательные качания ядер, приводящие к усреднению градиента электрического поля. Теория Байера была обобщена и конкретизирована в работах [3-5], где производился учет и других видов колебаний кристаллической решетки. Таким образом, исследование температурной зависимости частот я. к. р. при малых объемных эффектах позволяет сделать заключение о характере решеточных колебаний. Частоты решеточных колебаний могут быть определены и путем наблюдения спектров комбинационного рассеяния. Однако для получения таких спектров обычно требуются однородные монокристаллы, тогда как для наблюдения я. к. р. можно использовать порошкообразные образцы *.

Рис. 1

В настоящей работе мы исследовали температурную зависимость частот я. к. р. в ряде хлоратов с одновалентным и двухвалентным металлом. Для наблюдения квадрупольного резонанса использовался суперрегенератор с самогашением, что позволило получить высокую чувствительность. На рис. 1 приведен сигнал ядерного квадрупольного резонанса в хлорате бария при комнатной температуре. Два пика появляются в силу того, что частота изменялась таким образом, чтобы условия резонанса выполнялись дважды за период модуляции.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Некоторые точки температурной зависимости частот я. к. р. в $NaClO_3$ и $KClO_3$ были сняты в ра-

* Метод я. к. р. в отношении объема получаемой информации, конечно, не может конкурировать с комбинационными спектрами малых частот, поскольку он позволяет оценить лишь среднюю величину решеточных частот. Однако он применим и в тех случаях, когда метод комбинационных спектров не дает результатов (для интенсивно окрашенных образцов или при неактивности колебательных частот решетки в этом виде спектров).

ботах [3,4]. Мы сняли дополнительную точку при температуре жидкого к[...]лорода. Необходимо отметить, что существенных различий с данными у[...]мянутых работ не наблюдалось. Температурная зависимость в хлорат[...] с двухвалентным металлом исследовалась нами впервые. После экстрапол[...]ции была определена величина квадрупольной связи при температуре а[...]солютного нуля.

Нам неизвестен спектр комбинационного рассеяния в хлоратах магни[...] бария и кальция, данные же по хлоратам калия и натрия приведены в р[...]боте [6]. Наблюдение спектра комбинационного рассеяния показывает, ч[...] решеточные колебания в хлоратах разделяются на высокочастотные и ни[...]кочастотные. Высокочастотные колебания соответствуют внутренним дв[...]жениям группы ClO_3^-, и можно показать, что они вносят малый вклад в в[...]личину температурной зависимости частот я. к. р. При учете двух степен[...] температурный коэффициент определяется выражением

$$\frac{1}{\nu_0}\frac{d\nu}{dT} = -\frac{3k}{4\pi^2 I_1 \nu_1^2}\exp\left(\frac{h\nu_1}{kT}\right), \quad (\text{[...]}$$

где k — постоянная Больцмана; I_1 — момент инерции; ν_1 — частота вращ[...]тельных качаний. Пренебрегая влиянием объемного эффекта и учитыва[...] что $I_1 = 88 \cdot 10^{-40}$ г·см², мы получили среднюю частоту вращательных к[...]чаний в хлорате натрия приблизительно 105 см⁻¹, что согласуется с данным[...] комбинационных спектров.

Таблица 1

Вещество	T, °K	$\nu_0(Cl^{35})$ Мгц	eQq_0, Мгц	$\frac{1}{\nu_0}\frac{d\nu}{dt}\cdot 10^4$, град⁻¹*
$KClO_3$	289 273 203 90	28,093 28,21 28,61 28,92	58	—2,35
$NaClO_3$	290 273 203 90	29,93 30,04 30,48 30,69	61,4	—2,25
$Ba(ClO_3)_2$	285 273 203 90	29,59 29,62 29,79 29,94	60	—0,9
$Ca(ClO_3)_2$	284 273 203 90	29,69 29,72 29,82 29,98	60	—0,9
$Mg(ClO_3)_2$	283 273 203 90	29,72 29,75 29,89 29,99	60	—0,9

* При комнатной температуре.

Из табл. 1 видно, что в хлоратах с двухвалентным металлом температу[...]ный коэффициент приблизительно в два раза меньше, чем в $NaClO_3$. На о[...]нове экспериментальных данных по формуле (1) была оценена средняя ча[...]стота вращательных качаний в хлоратах бария, кальция и магния, она ок[...]залась равной примерно 150 см⁻¹. Низкий температурный коэффициен[...] хлоратов с двухвалентным металлом делает данные вещества удобными дл[...] использования в качестве рабочего тела при стабилизации слабых магнит[...]ных полей по величине сигнала я. к. р. С другой стороны, в приборах, пред[...]назначенных для точного измерения низких температур, лучше применят[...] хлорат калия [7].

Исследование спектров я. к. р. в принципе позволяет оценить также сред-
е время жизни кванта вращательных качаний τ_a. В [2] Байер разработал
орию квадрупольной релаксации. Им было получено выражение, опре-
ляющее основной вклад во время спин-решеточной релаксации:

$$T_{1\,|\Delta m_z|=2} = \frac{16}{3}\,\frac{(\pi\nu_1 I_1)^2}{(h\nu_0)^2\,\tau_a}\,\frac{(e^x-1)^2}{\dfrac{2\,(\mathrm{ch}\,x-1)}{1+\omega^2\tau_a^2\,(e^x-1)^2}+\dfrac{2\,\mathrm{ch}\,x-1}{1+\omega^2\tau_a^2}}, \qquad (2)$$

е $x = h\nu_1/kT$.

Мы измерили T_1 в хлорате калия при комнатной температуре. Для
змерения применялась методика, аналогичная использовавшейся одним
з нас ранее [8]. После обработки кривых насыщения было получено
$_1 = 0{,}04$ сек. Оценка по теории Байера приводит к двум значениям
: $0{,}5\cdot10^{-11}$ или $7\cdot10^{-6}$ сек. Второе значение представляется слишком
ольшим; для сравнения можно, например, указать, что оценка среднего
ремени жизни кванта трансляционных колебаний (фонона) из коэффици-
тов теплопроводности дает порядок 10^{-11} сек. при комнатной темпера-
уре [9]. Значение $\tau_a = 0{,}5\cdot10^{-11}$ сек. обусловливает среднюю естествен-
ую ширину соответствующих линий комбинационного рассеяния в хло-
ате калия порядка $2 \div 6$ см$^{-1}$ (экспериментально наблюдается 10 см$^{-1}$).
налогичная оценка по литературным данным о временах релаксации
[10,11] и колебательных частотах [12,13] для парадихлорбензола дала
$_a \sim 10^{-10}$ сек. как при комнатной температуре, так и при $-196°$, что
риводит к вкладу в ширину линий комбинационного рассеяния порядка
,3 см$^{-1}$.

Аномальной является сильная зависимость T_1 от температуры для
дер азота в кристаллическом уротропине [14]. Для этого вещества вра-
цательные качания неактивны в спектре комбинационного рассеяния, но
х средняя частота может быть оценена из температурной зависимости
астот я. к. р. [14] или из рентгеноструктурных данных по амплитудам
епловых колебаний [15]; при этом, как и следовало ожидать, получается
$_1 \sim 100$ см$^{-1}$. Подстановка этой оценки в (2) приводит к странному вы-
оду о сокращении τ_a при понижении температуры (примерно в 5 раз от
до $-196°$). Представляется вероятным, что эта аномалия связана с
собенностями молекулярной динамики в кристалле уротропина при вы-
оких температурах, приводящими к неприменимости теории Байера; в
ользу этого предположения говорит тот факт, что при 0° время T_1 в
уротропине в 40 раз короче, чем в других азотсодержащих веществах [14].

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
7 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. G. Dehmelt, H. Kröger, Naturwiss., 37, 111 (1950). [2] H. Bayer,
s. f. Phys., 130, 227 (1951). [3] T. Wang, Phys. Rev., 99, 566 (1955). [4] T. Ku-
hida, G. Benedek, N. Bloembergen, Phys. Rev., 104, 1364 (1956).
Ф. И. Скрипов, Материалы 10 Совещ. по спектроскопии, Львов, 1956. [6] C. Sha-
ta Kumari, Proc. Ind. Acad. Sci., A32, 177 (1950). [7] G. Benedek, T. Ku-
hida, Rev. Sci. Instr., 28, 92 (1957). [8] В. С. Гречишкин, ЖЭТФ, 35, 364 (1958).
Р. Е. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956. [10] D. E. Woess-
er, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 27, 1072 (1957). [11] D. Dautreppe,
. Dreyfus, M. Soutif, C. R., 238, 2309 (1954). [12] М. Ф. Вукс, ЖЭТФ, 7,
70 (1937). [13] А. В. Коршунов, ДАН, 74, 691 (1950). [14] G. D. Watkins,
. V. Pound, Phys. Rev., 85, 1062 (1952). [15] P. A. Shaffer, J. Am. Chem. Soc.,
9, 1557 (1947).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИ

А. М. ДЫХНЕ

К ТЕОРИИ РУПОРОВ

(*Представлено академиком М. А. Леонтовичем 21 III 1959*)

1. Локальное отражение. В работе ([1]) было рассмотр отражение и рассеяние волн на локальных «дефектах» формы плоского в новода. Для этого был развит метод, основанный на введении ортогона ной системы координат η, ζ такой, чтобы линии $\eta = \pm 1$ совпадали с гра цами волновода, а координата ζ мало отличалась от z, направленной вд оси волновода.

Когда размеры сечения волновода стремятся к бесконечности, постр ние системы координат, всюду удовлетворяющей обоим указанным требо ниям, становится невозможным. Однако, как видно из результатов ([1]), формулы, определяющие коэффициенты отражения и рассеяния, вхо лишь параметры, характеризующие сечение, от которого происходит ражение (для плоского волновода — величина сечения и скачок наинизш терпящей разрыв производной функции, описывающей границы волновод

Таким образом, можно полагать, что метод и результаты работы применимы и для рупоров. В самом деле, представим себе волновод, име щий две нерегулярности формы в виде углов. Тогда отраженная вол складывается из волн, отраженных от каждой из нерегулярностей. Ес устремить вторую нерегулярность к бесконечности, то в пределе волнов перейдет в рупор. Отражение от второй нерегулярности при этом будет ст миться к нулю, так как в связи с увеличением сечения плотность эле ромагнитной энергии в этом сечении будет убывать. Таким образом, ко фициенты отражения и рассеяния в рупорах могут быть определены формулам р бо ы ([1]).

Приведем, например, выражение для амплитуды отражения в случ сочленения регулярного волновода и прямого рупора:

$$R_n = -\frac{i\,\mathrm{tg}\,(\alpha/2)}{4ak_n}\left(\frac{k^2}{k_n^2} + \alpha_{nn}\lambda_n^2 + \beta_{nn}\right);$$

здесь α — угол раствора рупора: $k_n + \sqrt{k^2 - \lambda^2{}_n/a^2}$ — величины, относящие к регулярному участку волновода; α_{nn} и β_{nn} — численные коэффициенты.

Очевидно, то же самое относится к коэффцигнтам рассеяния. Коэффицие ты отражения и рассеяния в круглых и прямоугольных рупорах могут бы получены из результатов работ ([2,3]) предельным переходом, аналогичн рассмотренному выше.

2. Нелокальное отражение. Аналогичная ситуация н блюдается при рассмотрении нелокального отражения в волноводах и рупорах. Как показывает анализ метода, развитого в ([1,4]) и основанно на разложении оператора Лапласа по степеням малого параметра, разл жение остается справедливым и для рупоров, хотя построенная в эт случае координатная сетка сильно отличается от декартовой.

Таким образом, результаты [4], где найдены амплитуды нелокального ражения и рассеяния в волноводах, могут быть без всякого изменения именены к рупорам. Выпишем их здесь. Пусть распространяется волна индексом n. Ее амплитуда отражения

$$R = -i \exp\left(2i \int^{\zeta_0} k_n \, d\zeta\right), \quad k_n = \sqrt{k^2 - \frac{\lambda_n^2}{f^2}}. \tag{1}$$

Амплитуда рассеяния назад l-й волны, вызванной прохождением n-й:

$$M_{nl} = \frac{i\pi (\lambda_n^2 - \lambda_l^2)\, \alpha_{nl}}{3} \exp\left[i \int (k_l + k_n)\, d\zeta\right] (1 + O(\alpha^{2/3})). \tag{2}$$

десь ζ_0 — комплексный корень соответствующего подынтегрального выжения, дающий наименьшее положительное значение мнимой части нтеграла, остальные обозначения взяты из [4].

Б. Л. Рождественским [5] был рассмотрен плоский рупор частного вида, равнение границ которого параметрически записывалось в виде

$$z = \frac{a}{\alpha}(\varphi + e^{\varphi} \cos \alpha), \quad y = a\left(1 + e^{\varphi} \frac{\sin \varphi}{\alpha}\right),$$

— ось рупора.

Применив формулы (1), (2) к этому частному случаю, можно получить эффициенты отражения и рассеяния. В частноети, коэффициент отражения азывается равным по модулю:

$$|R| = \exp\left(-\frac{2\pi k_n a}{\alpha}\right), \quad k_n = \sqrt{k^2 - \frac{\lambda_n^2}{a^2}},$$

о совпадает с результатами Рождественского.

Пользуюсь случаем выразить благодарность В. Л. Покровскому за обждение работы.

Институт радиофизики и электроники
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Покровский, Ф. Р. Улинич, С. К. Саввиных, ДАН, **120**, 3, 504 (1958). [2] В. Л. Покровский, Ф. Р. Улинич, С. К. Саввиных, АН, **124**, № 2, 304 (1959). [3] С. К. Саввиных, Радиотехн. и электроника, **4**, № 6 959). [4] М. С. Рывкин, Радиотехн. и электроника, **4**, № 9 (1959) [5] Б. Л. Рожественский, ЖТФ, **23**, № 9, 1603 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИ

Академик АН УССР А. П. КОМАР и Т. Н. ДРАГНЕВ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ФОТОПРОТОНОВ ИЗ Ca^{40}

Изучались энергетические и угловые распределения фотопротонов и Ca^{40} с помощью фотоэмульсии НИКФИ-22 толщиной 200 μ. Пластин Ca толщиной 8,4 мг/см^2 облучалась γ-излучением синхротрона Физико-те нического института АН СССР с максимальной энергией 85 Мэв. Фотоп стинки располагались в вакуумной камере под следующими углами θ отношению к направлению γ-лучей: 20; 40; 60; 70; 80; 90; 100; 110; 1 140 и 160°. На всех пластинках было измерено $\sim$7000 следов фотоп тонов.

Полученная гистограмма энергетического распределения (рис. 1) об батывалась по методу Феррейра и Валошека ([1]). При такой обработке сл чайные пики гистограммы сглаживаются и анализ спектра упрощается. гистограмме и кривой видны пики, выходящие за пределы статистическ ошибок. Особенно четко выделяется группа пиков в области энергий 9,5 до 12 Мэв. Учитывая спектр остаточного ядра K^{39} и эксперименталь установленное значение энергии гигантского резонанса Ca^{40}, можно объ нить часть энергетического спектра в предположении, что поглощен γ-кванта ведет к образованию составного ядра. Однако объяснить налич групп протонов B и D таким образом не удается. Если же предположи справедливость модели Вилкинсона, то структуру спектра в интерва 9,5 — 12 Мэв можно объяснить «прямым резонансным» процессом.

«Плато» на кривой в области энергий от 7,5 до 9,5 Мэв при этом объ няется наличием фотопротонов, соответствующих переходам с возбужд ных уровней Ca^{40} в области гигантского резонанса на группу первых в бужденных уровней K^{39} (от 2,5 до 3 Мэв).

Угловые распределения фотопротонов различных энергетических тервалов, обработанные по методу наименьших квадратов, описываю следующими формулами:

от 3,4 до 9,5 Мэв $\quad 1 + 0,4 \sin^2\theta\,(1 + 0,65\cos\theta)^2$;

от 9,5 до 15 Мэв $\quad 1 + 1,2 \sin^2\theta\,(1 + 0,5\cos\theta)^2$;

от 6,6 до 7,6 Мэв (группа A) $\quad 1 + 0,75 \sin^2\theta\,(1 + 0,6\cos\theta)^2$;

от 7,5 до 9,5 Мэв («плато») $\quad 1 + 1,1 \sin^2\theta\,(1 + 0,5\cos\theta)^2$;

от 9,7 до 10,8 Мэв (группа B) $\quad 1 + 1,3 \sin^2\theta\,(1 + 0,35\cos\theta)^2$.

Значительное различие в анизотропии угловых распределений фотопро-
нов энергетических областей (3,4 ÷ 9,5 Мэв) и (9,5 ÷ 15 Мэв) и угловые
спределения фотопротонов групп A и B также согласуются с предложен-

Рис. 1. $N(E)$ — гистограмма энергетического распределения фотопротонов из Ca^{40}; $N_i(E)$—кривая этого же распределения, полученная из гистограммы по методу Феррейра и Валошека (1)

ым выше объяснением тонкой структуры энергетического спектра в ука-
нном интервале энергий.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Е. П. Феррейра, П. Я. Валошек, Материалы международн. конф. Женеве, август 1955 г., 2, стр. 147, 1958. 2 D. H. Wilkinson, Physica, 1039 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИ

Э. В. ТЕОДОРОВИЧ

«СКРЫТАЯ СТРУКТУРА» В МОДЕЛИ ЛИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 20 III 1959)

1°. Как было показано в работах [1,2], уравнение Лоу имеет множест решений и однозначный выбор решения зависит от предположения о чис и расположении нулей амплитуды рассеяния как функции энергии. Су ствование нулей амплитуды рассеяния может быть интерпретировано с мощью введения дополнительных состояний свободного гамильтониана, торые не приводят к возникновению дополнительных состояний полн гамильтониана, соответствующих полюсам амплитуды рассеяния [3,4]. кие состояния, получившие название «скрытой структуры», не являют асимптотическими состояниями полного гамильтониана при адиабатическ снятии взаимодействия, и для теорий подобного типа адиабатическое р смотрение вообще неприменимо.

Отметим, что предположение об индефинитности метрики состояний скр той структуры не приводит к трудностям, таким как, например, появлен отрицательных вероятностей переходов в модели Ли, ведущих к нарушен унитарных свойств S-матрицы [5]. Более того, часть состояний скрыт структуры обязательно должна входить с индефинитной метрикой, для т чтобы между двумя значениями энергии, при которых амплитуда расс ния обращается в нуль, не возникало полюса, интерпретируемого как д полнительное состояние полного гамильтониана. Состояния положительн и индефинитной метрики должны чередоваться между собой, образуя, пример, состояние типа «призрачных диполей» (dipole-ghost), предложенн Гайзенбергом [6,7].

2°. Рассмотрим вопрос о возможности существования скрытой структу в модели Ли. Исследуется случай модели Ли, когда константа связи не жит в нормальной области. Как известно, при этом матрица рассеяния с новится неунитарной в связи с появлением дополнительного состояния ф зической V-частицы, обладающей отрицательной нормой [5].

Пусть гамильтониан свободного поля имеет одно дополнительное стояние φ_α; метрику состояний V-частицы следует взять индефинитной согл но обычной теории. Неперенормированный гамильтониан системы име вид

$$H = H_0 + H_1,$$

$$H_0 = -m_V \sum_{\mathbf{p}} \psi_V^+(\mathbf{p})\,\psi_V(\mathbf{p}) + m_N \sum_{\mathbf{p}} \psi_N^+(\mathbf{p})\,\psi_N(\mathbf{p}) +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})\, a^+(\mathbf{k})\, a(\mathbf{k}) + E_\alpha \sum_{\mathbf{p}} \varphi_\alpha^+(\mathbf{p})\,\varphi_\alpha(\mathbf{p}),$$

$$H_1 = -\frac{g_0}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p},\,\mathbf{k}=\mathbf{p}-\mathbf{p}'} \frac{f(\omega)}{\sqrt{2\omega}} \left[a^+(\mathbf{k})\,\psi_N^+(\mathbf{p}')\,\psi_V(\mathbf{p}) - \psi_V^+(\mathbf{p})\,\psi_N(\mathbf{p}')\,a(\mathbf{k})\right] -$$

$$-g_{0\alpha} \sum_{\mathbf{p}} \left[\varphi_\alpha^+(\mathbf{p})\,\psi_V(\mathbf{p}) - \psi_V^+(\mathbf{p})\,\varphi_\alpha(\mathbf{p})\right], \quad \omega = \sqrt{\mathbf{k}^2 + \mu^2};$$

ри этом имеет место

$$\{\psi_V^+(\mathbf{p})\psi_V(\mathbf{p}')\} = -\delta_{\mathbf{pp}'}, \quad g_0^2 < 0, \quad g_{0\alpha}^2 < 0.$$

Полный гамильтониан системы обладает двумя хорошими квантовыми ислами

$$Q_1 = n_V + n_N + n_\alpha, \quad Q_2 = n_N - n_\theta,$$

е через n_V, n_N, n_α, n_θ обозначены числа соответствующих частиц.

Рассмотрим сектор $Q_1 = 1$, $Q_2 = 0$. Состояния этого сектора могут ыть записаны в виде

$$|z\rangle = \left[-c\psi_V^+(\mathbf{p}) + b\varphi_\alpha^+(\mathbf{p}) + \psi_N^+(\mathbf{p}') \sum_{\mathbf{k}=\mathbf{p}-\mathbf{p}'} \Phi(\mathbf{k})\, a^+(\mathbf{k})\right]|0\rangle.$$

Подставив в уравнение Шредингера $H|z\rangle = E|z\rangle$, получим систему равнений для амплитуд:

$$(m_V - E)\,c = \frac{g_0}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\omega)}{\sqrt{2\omega}} \Phi(\mathbf{k}) + g_{0\alpha} b,$$

$$(E_\alpha - E)\,b = g_{0\alpha} c,$$

$$(\omega - E)\,\Phi(\mathbf{k}) = \frac{g_0 c}{\sqrt{V}} \frac{f(\omega)}{\sqrt{2\omega}}$$

ы здесь положили $m_N = 0$).

В результате исключения b и $\Phi(\mathbf{k})$ для случая рассеяния $E \geqslant \mu$ приодим к уравнению

$$h^+(E)\, g_0 c = -\frac{f(E)}{\sqrt{2VE}},$$

де

$$h^+(E) = \lim_{z \to E + i0} h(z), \quad h(z) = \frac{z - m_V}{g_0^2} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^2(\omega)}{\omega(\omega - z)} + \frac{g_{0\alpha}^2}{g_0^2 (E_\alpha - z)}.$$

Рассеяние θ-частиц на N-частицах определяется функцией

$$\Phi(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{kk}_0} - \frac{1}{2V} \frac{f(\omega)\, f(E)}{\sqrt{\omega E}\, h^+(E)\,(\omega - E - i0)}.$$

Вопрос о нахождении состояний физической V-частицы сводится к заache отыскания корней уравнения $h(z) = 0$ в области $z < \mu$.

Предварительно совершим перенормировку массы и заряда, выделив в $h(z)$ части, не зависящую от z и пропорциональную z:

$$h(z) = a + bz + z^2 G(z),$$

$$a = -\frac{m_V}{g_0^2} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^2(\omega)}{\omega^2} + \frac{g_{0\alpha}^2}{g_0^2 E_\alpha}, \quad b = \frac{1}{g_0^2} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^2(\omega)}{\omega^3} + \frac{g_{0\alpha}^2}{g_0^2 E_\alpha^2},$$

$$G(z) = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^2(\omega)}{\omega^3(\omega - z)} + \frac{g_{0\alpha}^2}{g_0^2 E_\alpha^2 (E_\alpha - z)}.$$

Произведем перенормировку массы, положив $a = 0$, что соответствует лучаю $m_{VR} = m_N = 0$.

Перенормировку заряда произведем с помощью соотношений

$$\frac{1}{g^2} = \frac{1}{g_0^2} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^2(\omega)}{\omega^3} + \frac{g_{0\alpha}^2}{g_0^2 E_\alpha^2}; \quad -g_0^2 N^2 = g^2,$$

$$-g_{0\alpha}^2 N^2 = g_\alpha^2, \quad -N^2 = \left[1 - \frac{g^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^2(\omega)}{\omega^3}\right]\left[1 + \frac{g_{0\alpha}^2}{E_\alpha^2}\right]^{-1}.$$

После проведения перенормировок

$$h(z) = \frac{z}{g^2}\left[1 + \frac{g^2 z}{2V}\sum_{k}\frac{f^2(\omega)}{\omega^3(\omega - z)} + \frac{g_\alpha^2 z}{E_\alpha^2(E_\alpha - z)}\right].$$

Как было показано в работе (5), в случае, когда константа связи не лежит в нормальной области, уравнение

$$1 + \frac{g^2 z}{2V}\sum_{k}\frac{f^2(\omega)}{\omega^3(\omega - z)} = 0$$

имеет корень при $z = -\lambda$ $(\lambda > 0)$.

Допустим, что энергия дополнительного состояния E_α лежит в окрестности точки $z = -\lambda$. Тогда уравнение $h(z) = 0$ не будет иметь других корней, кроме $z = 0$, при достаточно малых $g_{0\alpha}^2$ (см. рис. 1).

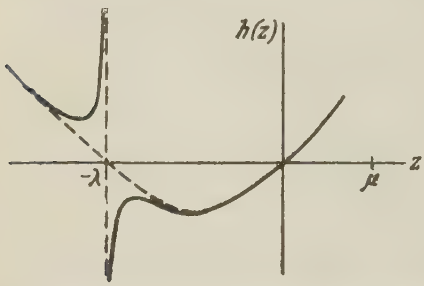


Рис. 1. График функции $h(z)$; пунктирная линия — случай Челлена — Паули

В результате второе состояние физической V-частицы, обладающее отрицательной нормой и приводящее к нарушению унитарности матрицы рассеяния, отсутствует в рассматриваемом варианте теории модели Ли. Сечение рассеяния в этом случае несколько больше, чем в обычном варианте модели Ли, но это расхождение может быть сделано сколь угодно малым при достаточно малых значениях параметра $g_{0\alpha}^2$. В случае, когда константа связи лежит вне нормальной зоны, но недалеко от критического значения $(N^2 \ll 1)$, можно с помощью введения второго состояния скрытой структуры с энергией $E_\beta < E_\alpha$ добиться восстановления эрмитовости неперенормированного гамильтониана, получив для g_0^2 положительное значение.

3°. В настоящее время представляется правдоподобным, что константа связи π-мезонной теории (а, возможно, также и электродинамики) лежит вне своей нормальной зоны и, следовательно, в реальных физических теориях имеет место та же трудность, что и в модели Ли (6,8). Устранение этой трудности может быть проведено с помощью наложения на нефизические состояния требования отсутствия обмена динамическими характеристиками с физическими состояниями в результате рассеяния (9) (см. также (10)). Однако такое условие эквивалентно введению нелокального взаимодействия, в то время как наш метод исключения призрачных состояний не приводит к нарушению локальных свойств теории и сохраняет микроскопическую причинность.

Автор выражает благодарность проф. Д. Д. Иваненко и А. М. Бродскому за дискуссию, а также Б. В. Медведеву и М. К. Поливанову за критические замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Castillejo, R. Dalitz, F. Dyson, Phys. Rev., **101**, 453 (1956); F. Dyson, Phys. Rev., **106**, 157 (1957). [2] R. Norton, A. Klein, Phys. Rev., **109**, 5… (1958). [3] R. Haag, Nuovo Cim., 5, 203 (1957). [4] D. Fairlie, J. Polkinghorne, Nuovo Cim., 8, 345 (1958); 8, 555 (1958). [5] K. Källen, R. Pauli, Da… Mat. Fys., Medd., **30**, 7 (1956). [6] W. Heisenberg, Zs. f. Phys., **144**, 1 (1956). [7] W. Heisenberg, Nucl. Phys., **4**, 532 (1957). [8] Х. Умедзава, Квантовая теория поля, ИЛ, 1958, стр. 36. [9] Н. Боголюбов, Б. Медведев, М. Поливанов, Научн. докл. Высш. школы, сер. физ.-матем., **2**, 147 (1958). [10] Л. Максимов, ЖЭТФ, **36**, 140 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОФИЗИКА

И. Я. БАЛЛАХ и член-корреспондент АН СССР М. Ф. МИРЧИНК

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СЕЙСМОРАЗВЕДКИ ДЛЯ ПРЯМЫХ ПОИСКОВ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА

Сейсморазведка является важным средством при поисках и разведке ефтяных и газовых месторождений; она успешно применяется для изучения глубинной тектоники и поисков структурных форм. Вместе с тем, вследствие сложности первичного сейсмического материала, вызванной глубинными сейсмогеологическими условиями, часто затруднительно проследить тдельные отражающие горизонты. В этих случаях сейсмическая запись арактеризуется, как правило, изменением ее формы и периодическим появлением и исчезновением отдельных отражений. Одной из причин, осложняющих сейсмический материал, является нефте-газосодержание пород. Нефте-газосодержание пород влияет на их плотности, скорости упругих колебаний в них, волновые сопротивления этих пород и тем самым изменяет коэффициент отражения от границ, приурченных к нефте-газоносным пластам, прослеживаемым по изучаемой площади.

Рассмотрим, как влияет нефте-газосодержание пород на упругие свойства этих пород в различных геологических условиях их залегания.

Весь нефте-газоносный пласт является многокомпонентной неоднородной средой и по упругим свойствам представляет собой систему, состоящую из твердой, жидкой и газовой компонент. Твердой компонентой являются зерна породы, из которой состоит скелет коллектора и цементирующее вещество; жидкой и газовой — нефть и газ в нефте-газовой залежи и вода с незначительным содержанием газа в водосодержащей части пласта. Кроме того, в нефте-газовой залежи содержится некоторое количество связанной воды, в которой также растворен газ. В неоднородных средах при отсутствии внешнего давления на породу скорости упругих колебаний, длина волн которых несоизмеримо больше размеров неоднородностей, определяются макроскопическими свойствами неоднородных сред [1]. Если пористая (неоднородная) среда находится под внешним давлением, то, в соответствии с теорией Герца о деформации соприкасающихся шаров [2], скорости определяются также контактом зерен. Принимая во внимание эти положения и учитывая [3], уравнение скорости продольной сейсмической волны (a_{p^2}) в нефтяной залежи в предположении, что коллектор представлен зернами песка, в первом приближении сферической формы с гексагональной их упаковкой, имеет вид *

$$a_{p2}=\frac{1}{\rho^{1/2}}\left[\frac{\left(1-\frac{1}{3}\frac{C\Delta P^{1/3}}{\mathrm{K}_m}\right)^2}{\Pi\beta+\frac{1-\Pi}{\mathrm{K}_m}-\frac{1}{6}\frac{C\Delta P^{1/3}}{\mathrm{K}_m^2}}-\frac{2}{3}C\Delta P^{1/3}\right]^{1/2}, \qquad (1)$$

* Рассмотим случай, когда газ полностью растворен в нефти, а количество связанной воды равно нулю.

где $\Delta P = P_{\mathfrak{D}} - P$; ρ — средняя плотность пористой породы, насыщен жидкостями; Π — коэффициент пористости коллектора; β — сжимаемо пластовой нефти; K_m — модуль всестороннего сжатия зерен песка колл тора; $P_{\mathfrak{D}}$ — геодинамическое давление; P — пластовое давление; C — ве чина, характеризующая модуль Юнга и коэффициент Пуассона зе песка коллектора.

Величину a_{p2} по (1) в естественных условиях однозначно определ невозможно из-за неопределенности $P_{\mathfrak{D}}$.

Не останавливаясь на обсуждении возможных соотношений $P_{\mathfrak{D}}$ и в различных геотектонических условиях и учитывая, что в основном P $\leqslant P < P_m$, а также, что в результате деформации пород $P_m \gtreqless P_{\mathfrak{D}}$, р смотрим предельные значения ΔP (P_0 — гидростатическое давление; P_m геостатическое давление).

1) $P_{\mathfrak{D}} = P$, где $P_{\mathfrak{D}} \leqslant P_m$, $P \geqslant P_0$. Тогда $\Delta P = 0$ и уравнение перепишется в виде

$$a_{p2} = \left[\frac{1}{\rho\left(\Pi\beta + \dfrac{1-\Pi}{K_m}\right)}\right]^{1/2}.$$

2) $P_{\mathfrak{D}} > P$, где $P_{\mathfrak{D}} = P_m$, $P = P_0$. Тогда $\Delta P = P_m - P_0$ и a_{p2} опр делятся по (1).

3) $P_{\mathfrak{D}} \gg P$, где $P \geqslant P_0$, $P_{\mathfrak{D}} > P_m$. Этот случай соответствует больш и неопределенным значениям $P_{\mathfrak{D}}$.

Предварительно заметим, что при определении a_{p2} мы исходили предположения, что механические примеси в поровом пространстве ли совершенно отсутствуют, либо находятся как бы во взвешенном состояни испытывают только давление всестороннего сжатия и не сказываются упругом соприкосновении зерен песка. В действительности же примес расположенные между зернами песка, уменьшают упругость контакт возникающую в соответствии с теорией Герца; в этом случае в (1) вмес величины C следует подставить $\Delta C = C - C_1$, где C_1 характеризует м кроскопические упругие свойства примесей, их количество и располож ние в порах. В пределе, при $\Delta C \to 0$, уравнение (1) перепишется в ви

$$a_{p2} = \left[\frac{1}{\rho\left(\Pi\beta + \dfrac{1-\Pi}{K_{m0}}\right)}\right]^{1/2}. \qquad ($$

Промежуточные массы, образованные примесями, являются зонам связывающими элементарные объемы зерен песка. В этих условиях K_{m0} том понимании, как дано автором ([1]), представляет собой распределенну упругость. Скорость a_{p2} в этих условиях для третьего случая (и дл второго) определяется по уравнению (3).

Скорости a_{p2}, вычисленные для постоянных параметров коллектора пластовой нефти (скелет коллектора пористостью 20% представлен квар цевыми зернами, сжимаемость нефти $\beta = 12 \cdot 10^{-11}$ бар$^{-1}$) имеют следующи значения: по (1) при $H = 3000$ м $a_{p2} = 1970$ м/сек; по (2) $a_{p2} = 1300$ м/се по (3) $a_{p2} = 1330$ м/сек. Скорости, вычисленные по уравнению (1 резко отличны от скоростей, вычисленных по уравнениям (2) и (3), и в яснить сколько-нибудь определенно степень влияния пластовой нефти н упругие свойства пород по значениям a_{p2} пока не представляетс возможным.

Для того чтобы охарактеризовать это влияние воспользуемся отнош нием скоростей в нефтесодержащей (a_{p2}) и в водосодержащей (a_{p3}) част нефтеносного пласта, где все параметры, кроме флюидов, наполняющи поры коллектора, а также геологические условия его залегания являют в первом приближении одинаковыми.

Характеристика a_{p2}/a_{p3}, вычисленная при $H = 3000$ м, равна $a_{p2}/a_{p3} =$ $= 74 \pm 8\%$; при $H = 2000$ м $a_{p2}/a_{p3} = 74 \pm 8\%$ и при $H = 1000$ м $_{p2}/a_{p3} = 72 \pm 6\%$ *. Интервалы изменения a_{p2}/a_{p3} соответствуют отклоэниям значений a_{p2}/a_{p3} при $\Delta P \leqslant 0$ и $\Delta P > 0$ от средней величины и словно могут служить пределами точности характеристики влияния пластовой нефти на упругие свойства пористых пород в естественных услоиях.

Коэффициент отражения от водо-нефтяного контакта нормально падающей родольной сейсмической волны для указанных выше глубин залегания ласта (3000; 2000 и 1000 м), его параметров и сжимаемости нефти равен оответственно 17 ± 5; 17 ± 5 и $18 \pm 4\%$.

Порядок величин коэффициента отражения от поверхности водо-нефтяого контакта указывает, что отражения от этих поверхностей в ряде пучаев регистрируются на сейсмограммах и являются одной из причин ериодического появления и исчезновения отдельных отражений на этих ейсмограммах.

Величины отношений a_{p2}/a_{p3} указывают, что коэффициенты отражения т кровли и от подошвы нефтеносного пласта в пределах его водосодержаия и нефтесодержания различны и являются одной из причин изменения ормы сейсмической записи.

Полученные ориентировочные величины, характеризующие степень влияия пластовой нефти на упругие свойства пород, дают возможность сделать ывод о возможности оконтуривания по упругим свойствам нефте-газосодерващей части пласта в окружающих отложениях. Это позволяет поставить опрос о возможности использования сейсморазведки не только для поиков структурных форм, но и для непосредственного обнаружения нефтяых и газовых залежей и их оконтуривания, т. е. для прямых поисков нефти газа.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. В. Ризниченко, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 2 (1949). H. R. Hertz, Gesammelte Werke, 1, Leipzig, 1895, S. 155—173. [3] F. Gassman, eophysics, 16, 673 (1951).

* a_{p2}/a_{p3} при этих условиях, для кубической упаковки зерен (сферической формы) оответственно равно 72 ± 6; 72 ± 6; $70 \pm 4\%$.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОФИЗИ

К. Т. БОГДАНОВ

НОВАЯ АМФИДРОМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СУТОЧНОЙ ПРИЛИВНОЙ ВОЛНЫ В ЗАЛИВЕ НОРТОН

(*Представлено академиком В. В. Шулейкиным 14 III 1959*)

Рассматривая характер приливных движений уровенной поверхно восточной части Берингова моря, удалось подметить особенности в расп странении суточных приливных волн K_1 и O_1 на акватории залива Нор и в северной части Берингова моря между островом Св. Лаврентия и по островом Сьюард. Эти особенности соответствуют имеющимся предст лениям о характере распространен суточных волн K_1 и O_1 в этом райо почерпнутым из опубликованных ка котидальных линий для Беринг моря. Для анализа распространен суточных приливных волн в этом ра не использовались значения гармон ческих постоянных приливных ко баний уровня, опубликованные в даниях Международного гидрогра ческого бюро (1) и в Приливных таб цах Английского адмиралтейства (2)

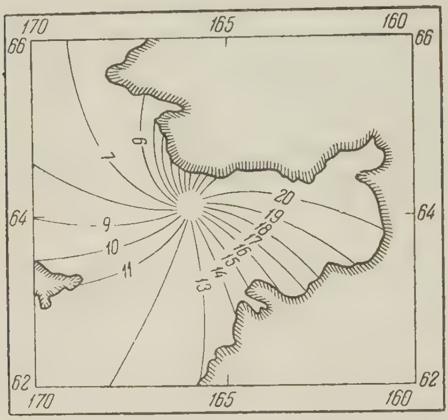


Рис. 1. Карта котидальных линий волны K_1 для залива Нортон

Для более наглядного представ ния приливных движений уровенн поверхности были построены кар изогипс волн K_1. Материалом для строения этих карт послужили ежечасные высоты уровня, вычисленные д пунктов, имеющих гармонические постоянные приливных колебаний ур ня в этом районе моря. Карты изогипс волны K_1, построенные для кажд часа суток, показывают, что уровенная поверхность залива Нортон и ра на моря между островом Св. Лаврентия и полуостровом Сьюард всегда име почти постоянный наклон к горизонтальной плоскости, причем наклон ная уровенная поверхность вращается вокруг некоторой точки в течен приливного периода. Это говорит о том, что в данном районе моря прил ные колебания уровенной поверхности суточного периода имеют характ стоячих колебаний (в поле силы Кориолиса).

Можно было бы подобным же образом построить карты изогипс вол O_1. Однако это делать нецелесообразно, так как гармонические постоя ные волны O_1 во многом сходны с гармоническими постоянными волны Полуамплитуды H волны O_1 примерно на 50% меньше соответствую амплитуд волны K_1, углы положения g волны O_1 в тех же пунктах побережье залива Нортон изменяются таким же образом, как и углы по жения волны K_1. Поэтому форма уровенной поверхности и характер изменения, обусловленные суточной волной O_1, в общем очень сход с формой уровенной поверхности и характером ее изменения, обусловле ными волной K_1.

Взяв за основу карты изогипс волны K_1, построенные для каждого часа приливного периода (при условиях $B = 1$, $b = 0, C = 1$ и $c = 0$), и используя метод изогипс, нетрудно построить карту котидальных линий волны K_1. Эта карта (см. рис. 1) вскрывает наличие в северной части залива Нортон амфридромической системы суточной волны K_1, центр которой (амфидромическая точка) расположен вблизи острова Следж.

Аналогичную картину, как это указывается выше, даст карта котидальных линий волны O_1, поскольку гармонические постоянные волн K_1 и O_1 во многом сходны.

Амфидромические системы суточных волн в заливе Нортон ранее не отмечались ни на одной из опубликованных карт котидальных линий.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] International Hydrographic Bureau, Tides, Harmonic constant, Special Publication, Monaco, march, 1940. [2] Admiralty Tide Tables, P. II, London, 1938.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОФИЗИ...

Н. И. ВУЛЬФСОН

О МЕХАНИЗМЕ РАЗРЕШЕНИЯ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СВОБОДНОЙ АТМОСФЕРЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 16 II 1959)

1. В настоящее время не существует прямых методов, позволяющ... исследовать механизм возникновения и развития конвективных движен... в свободной атмосфере. Однако характер этих процессов может быть опр... делен косвенно, путем исследования законов изменения с высотой темп... ратуры или скорости конвективных потоков, которые, как известно, зав... сят от типа источников тепла, характера движения воздуха в струях, стр... тификации атмосферы и т. д. ([1-3]). Измерить указанные параметры в ... дельно взятом восходящем потоке в природных условиях также не пр... ставляется возможным. Однако разработанный в последние годы метод и... дикации восходящих конвективных потоков при помощи чувствительно... термометра, установленного на самолете ([4]), и метод статистической инте... претации результатов измерений ([5]) позволяют получить распределения те... ператур в центрах восходящих потоков. Это дает возможность статисти... ски исследовать изменения температуры конвективных потоков с высото...

2. Распределение $F(s, T_0)$ действительных диаметров s конвективны... струй в плоскости полета и температур T_0 в их центрах связано с экспер... ментально полученным распределением $w(l, T)$ размеров l случайных се... ний струй самолетом и температур T, соответствующих этим сечениям, со... ношением

$$F(s, T_0) = -\frac{2\bar{s}}{\pi s^{\lambda-1}} \int\limits_s^\infty \frac{d}{dl}\left[l^{\lambda-1} w(l, T_0)\right] \frac{dl}{\sqrt{l^2 - s^2}}. \quad (1)$$

Здесь $\bar{s}$ — момент 1-го порядка распределения $F(s)$ только размеров стр...

$$F(s) = -\frac{2\bar{s}s}{\pi} \int\limits_s^\infty \frac{d}{dl}\left[\frac{w(l)}{l}\right] \frac{dl}{\sqrt{l^2 - s^2}} \quad (2)$$

($w(l)$ — распределение размеров случайных сечений); λ — параметр, опр... деляющий профиль температуры в струе, который предполагается име... щим вид

$$T = T_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{\lambda/2} = T_0\frac{l^\lambda}{s^\lambda}, \quad (3)$$

где r — расстояние от центра струи до центра сечения размером l, а R ... радиус струи. Средние температуры в центрах струй $\bar{T}_0$ определяются ... рассчитанных распределений (1).

3. Очевидно, что профиль температуры (3) в любом сечении струи б... дет таким же, как и в центральном сечении. Поэтому значение λ можн... определить из формы импульсов температуры, полученных при пересечени... конвективных потоков самолетом. На основании этих данных было на... дено, что (3) достаточно хорошо оправдывается при $\lambda = 1$ *. Полученны...

---

* Полученные импульсы температуры, как правило, несимметричны. Если за цен... сечения принять точку, соответствующую максимальной температуре, то $\lambda = 2$. Однако в... приведенные ниже результаты полностью сохраняются и в этом случае.

кон мало меняется с высотой* (см. табл. 1). Таким образом, предполагаемое подобие профилей температуры в свободно поднимающихся струях

Таблица 1

Высота полета, м	Число измерений	Расстояние от центров импульсов размером l					
		0	$l/8$	$l/4$	$3l/8$	$7l/16$	$l/2$
		Средн. знач. относительн. температур T/T_0					
10	90	1,00	0,99	0,83	0,52	0,26	0,00
50	77	1,00	0,96	0,82	0,53	0,28	0,00
100	60	1,00	0,97	0,89	0,58	0,31	0,00
200	47	1,00	0,96	0,82	0,58	0,37	0,00
300	37	1,00	0,98	0,92	0,62	0,44	0,00
500	46	1,00	0,93	0,84	0,60	0,40	0,00
700	35	1,00	0,99	0,84	0,63	0,43	0,00
1000	25	1,00	0,94	0,81	0,58	0,43	0,00

$^{-3}$) оправдывается и в условиях свободной атмосферы. Этим подтверждается правомочность сравнения результатов расчетов для различных высот.

4. Распределения (1) рассчитывались на основании данных измерений более 25 000 конвективных потоков на высотах от 8 до 3000 м **, полученных в период 1952—1956 гг. в различных районах от 40 до 60° с. ш. Измерения производились в условиях равнины, летом, в солнечную погоду в период от 10 до 16 час., когда градиенты температуры вблизи поверхности земли превышали адиабатический, а выше в среднем 300 м почти во всем слое конвекции были меньше, но близки к нему. Средние температуры в центрах струй, рассчитанные для высот z, равных 8; 30; 50; 100; 300; 500; 1000; 1500 и 2000 м, представлены точками на рис. 1. Эти данные показывают, что падение температуры вдоль оси струй достаточно точно описывается законом***

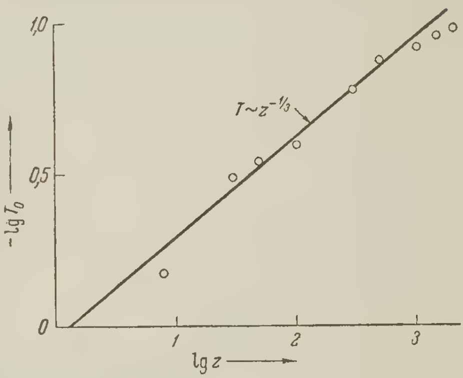


Рис. 1. Изменение с высотой средней температуры центров конвективных потоков

$$\overline{T}_0 = c_1 z^{-1/3} \quad (c_1 \approx 1{,}1 \text{ м}^{1/3}\text{ град})^{****}, \tag{4}$$

который получен теоретически для случая спонтанного возникновения турбулентных струй в неустойчивой атмосфере ([2,6]). Качественно этот результат следует также из сопоставления записи температур на осциллограммах с характером подстилающей поверхности, над которой производились полеты. Привязанные к подстилающей поверхности струи наблюдаются только над сравнительно нагретыми участками земли и являются преобладающей формой конвективных потоков главным образом в условиях гор, где

* Профиль температуры в конвективных потоках меняется главным образом в нижних 100 — 200 м; выше 200 — 300 м он почти точно соответствует закону (3) при $\lambda = 1$.

** 8 м — средняя высота бреющих полетов по радиовысотомеру.

*** Тенденции к некоторому отклонению температур конвективных потоков от закона (4) на высоте 8 м вызвана, по-видимому, тем, что струи зарождаются не непосредственно у поверхности земли, на высотах 1500 и 2000 м — процессами конденсации, в результате которых средние температуры потоков на уровнях 2500 и 3000 м даже несколько растут с высотой.

**** Значение c_1 зависит от широты мест а; на широтах 58; 49 и 41° эти значения приблизительно равны 0,9; 1,2 и 1,4.

контрасты температур особенно сильны. (Над характерными вершинами конвективные потоки систематически отмечались в различные дни, различное время дня и на различных высотах до 800—1000 м.) При полетах над относительно однородной подстилающей поверхностью (в частности, при неоднократном повторении полетов вдоль какого-либо маршрута) привязать полученные импульсы температуры к конкретным участкам маршрута не представляется возможным. Таким образом, эти данные, так же как и приведенные выше результаты расчетов, являются экспериментальным доказательством того, что конвективые потоки в том виде, в котором они осуществляются над подавляющей частью поверхности Земли, не привязаны к подстилающей поверхности, а возникают спонтанно в слое со сверхадиабатическими градиентами температуры.

5. Законы изменения температуры и скорости вдоль оси спонтанно возникающих струй

$$T_0 \sim z^{-1/3}, \qquad (5)$$

$$w_0 \sim z^{1/3} \qquad (6)$$

получаются, если потенциальная температура Θ в неустойчивом слое меняется по закону

$$\Theta(z) - \Theta(z_0) \sim z^{-1/3}, \qquad (7)$$

что и имеет место при свободной конвекции ([7], [8]). Законы (5) и (6) получены для случая турбулентных струй. Однако методами, аналогичными ([2]) или ([6]), нетрудно показать, что эти законы справедливы и для ламинарных струй, а также при отсутствии трения вообще. Меняется только форма струй, которая для турбулентного движения определяется законом $R \sim z$, для ламинарного $R \sim z^{1/3}$*.

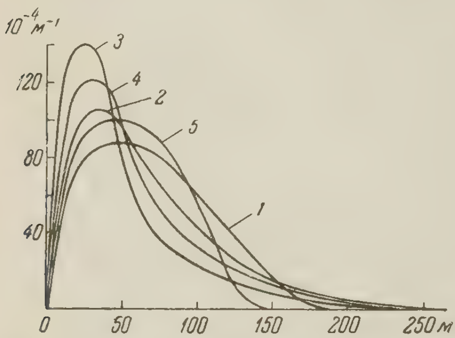


Рис. 2. Дневной ход распределений размеров струй на высоте 100 м 17 VIII 1955 г. (~50° с.ш.). Среднее время измерений: *1* – 6 час. 50 мин., *2*—9 час. 35 мин., *3*—12 час. 55 мин., *4*—16 час. 10 мин., *5*—18 час. 35 мин.

Независимость законов (5) и (6) от характера движения в струях показывает, что изменения с высотой температуры и скорости струй определяются исключительно неустойчивостью атмосферы (7) ([2]). Вместе с тем, поскольку наличие трения или турбулентности выражается в изменении формы струи, то весьма вероятно, что законы (5) и (6) не должны зависеть также от формы конвективных потоков**, даже если они не являются струями. Следует отметить, что закон (5) оправдывается в предположении, что конвективные потоки представляют собой пузыри в форме эллипсоидов вращения ([5]) так же хорошо, как и в предположении, что эти потоки — струи.

6. Теоретическая связь законов (5) и (6) и экспериментальное подтверждение справедливости (5) в природных условиях позволяют считать, что изменение скорости восходящих потоков в свободной атмосфере независимо от предполагаемого характера движения близко к закону ***

$$\overline{w}_0 = c_2 z^{1/3} \,(c_2 \approx 0{,}2 \text{ м}^{2/3}\text{ сек}^{-1}) \qquad (8)$$

* Полученное на основании (2) изменение средних размеров струй с высотой показало, что в нижних 100 — 300 м, т. е. в слое, где $\partial\Theta/\partial z \leqslant 0$, форма конвективных потоков ближе к форме ламинарных струй; выше 100 — 300 м размеры конвективных потоков почти не меняются с высотой.

** Законы (5) и (6) могут быть получены не только для круглых, но и для «линейных» струй ([6]) и, по-видимому, справедливы для нестационарных процессов (если охлаждение центральных областей конвективных потоков происходит адиабатически).

*** Такие сравнительно небольшие средние скорости конвективных потоков и относительно малое изменение их с высотой подтверждаются данными планерных полетов, например ([9]), хотя эти полеты происходят в потоках, как правило, более мощных, чем «средние»

ачение c_2 легко определяется на основании экспериментально получен-о значения c_1 ([2]). Таким образом, температура и скорость в любой точке уи приблизительно равны

$$T \approx 1{,}1\, z^{-1/3} (1 - r^2/R^2)^{1/2}, \tag{9}$$

$$w \approx 0{,}2\, z^{1/3} (1 - r^2/R^2)^{1/2}. \tag{10}$$

7. Расчеты размеров конвективных потоков ([5]) по данным измерений, про-веденных в различных физико-географических условиях, показали, не-висимо от предположения о форме потоков, что размеры их систематиче-и уменьшаются с ростом неустойчивости или турбулентности атмосферы * и. табл. 2), что особенно наглядно проявляется в изменении размеров токов в течение дня (рис. 2). (Только в горах, где конвективные струи

Таблица 2

ремя дня, условия погоды или характер подстил. поверхности	Высота полетов в м	Число измерений	Средн. размеры		Средн. конц. потоков	
			струй, диаметры в м	пузырей, гориз. оси эллипсоидов в м	число струй на 1 км²	$\frac{1}{m}$ пузырей в 1 км³ *
Равнина						
утро и вечер **	8—1000	6732	61	52	39	653
день	8—1000	13261	55	41	82	2100
безобл.	50—2000	1726	56	46	64	1330
развитие мощн. облаков	50—2000	1088	52	41	79	1940
море ***	100—1000	371	53	41	26	648
суша	100—1000	314	48	36	38	1090
озеро ***	20—300	2372	58	48	84	1430
суша	30—300	7969	52	40	127	3170
поле	50—300	2983	58	47	88	1730
лес	50—300	5741	56	42	100	2390
Горы						
утро и вечер **		2883	78	62	26	409
день		4407	83	66	41	638

* m — отношение горизонтальных осей эллипсоидов к вертикальным.

** К утренним и вечерним относятся измерения, выполненные до 10 час. и после 6 час. среднего местного времени.

*** Измерения над морем и озерами производились ночью.

е являются спонтанными, размеры потоков днем больше, чем утром и ве-ером.) Таким образом, данные табл. 2 также согласуются с тем, что азрешение неустойчивости в свободной атмосфере осуществляется глав-ным образом путем развития спонтанных конвективных потоков.

Институт прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 7, в. 12 (1937). [2] G. K. Batchelor, Quart. . Roy. Met. Soc., 80, № 345 (1954). [3] C. H. B. Priestley, F. K. Ball, Quart. . Roy. Met Soc., 81, № 348 (1955). [4] Н. И. Вульфсон, Изв. АН СССР, сер. гео-из., № 5 (1956). [5] Н. И. Вульфсон Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 7 (1958). C. H. B. Priestley, Proc. Roy Soc., A, 238 № 1214 (1957). [7] А. С. Монин, . М. Обухов, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 24 (151) (1954). [8] C. H. B. Prie-tley, Austral. J. Phys., 7, № 1 (1954) [9] W. Woodward, Aero Rev., 31, № 9 (1956).

* Несмотря на уменьшение размеров потоков, их относительный объем возрастает, так ак существенно увеличивается концентрация потоков.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИ

Ю. В. ВОРОБЬЕВ и А. А. ВЯЗИГИН

О ПОЛЕВЫХ ХРОМАТИЧЕСКИХ АБЕРРАЦИЯХ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 23 III 1959)

Исследованию полевых хроматических аберраций в электромагнитн микроскопе посвящены работы Морито [1] и Каная [2]. Этими авторами б ло показано, что полевые хроматические аберрации увеличения и пов рота могут быть исправлены подбором величин токов и их направлен в линзах электронного микроскопа.

В настоящей работе будет исследован вопрос о полевых хроматическ абберациях в электронном микроскопе, в котором оси осветителя, объе тивной и проекционной линз смещены относительно друг друга, как э фактически всегда имеет место.

Если рассматривать систему без действующей апертурной диафрагмы считать, что апертура электронных пучков определяется апертурой освет теля, то величина смещения изображения произвольной точки на объек при изменении ускоряющего напряжения с U на $U+\Delta U$ определяет формулой

$$\Delta X = \frac{\Delta m}{m} X - \Delta\theta Y + am,$$
$$\Delta Y = \Delta\theta X + \frac{\Delta m}{m} Y + bm,$$

где X и Y — координаты изображения рассматриваемой точки объект ΔX и ΔY — проекции на оси координат отрезка, на которые смещается э изображение при изменении ускоряющего напряжения; m — увеличен микроскопа.

Коэффициенты $\Delta m/m$ — относительное изменение увеличения и $\Delta\theta$ — изменение угла поворота изображения соответствуют полевым хроматич ским аберрациям в осесимметричной системе. Оси кооодинат X и Y выбран так, что начало совпадает с точкой пересечения оси проекционной линз с плоскостью изображения.

Величины a и b не зависят от положения точки, изображение которо рассматривается, а определяются величинами смещения осей оптически элементов микроскопа.

$$a = -\cos\theta_2\left[f_0\left(\Delta\theta_0\alpha_Y - \frac{\Delta m_0}{m_0}\alpha_X\right) + \frac{f_1}{f_0}\Delta z_0\left(\cos\theta_1 X'_0 - \sin\theta'_1 Y'_0\right)\right] +$$
$$+ \sin\theta_2\left[-f_0\left(\Delta\theta_0\alpha_X + \frac{\Delta m_0}{m_0}\alpha_Y\right) + \frac{f_1}{f_0}\Delta z_0\left(X'_0\sin\theta_1 + Y'_0\cos\theta_1\right)\right],$$
$$b = -\sin\theta_2\left[f_0\left(\Delta\theta_0\alpha_Y - \frac{\Delta m_0}{m_0}\alpha_X\right) + \frac{f_1}{f_0}\Delta z_0\left(X'_0\cos\theta_1 - Y'_0\sin\theta_1\right)\right] -$$
$$-\cos\theta_2\left[-f_0\left(\Delta\theta_0\alpha_X + \frac{\Delta m_0}{m_0}\alpha_Y\right) + \frac{f_1}{f_0}\Delta z_0\left(X'_0\sin\theta_1 + Y'_0\cos\theta_1\right)\right].$$

Здесь f_0, f_1 — фокусные расстояния объективной линзы; θ_1 и θ_2 — угл поворота объективной и проекционной линз; α_X, α_Y — углы наклона ос

ъектива относительно оси проектива в плоскостях Xz и Yz; X_0', Y_0' — [уг]лы наклона осветителя относительно оси объектива в плоскости Xz и [Y]z; ΔZ_0 — изменение расстояния первой главной плоскости объективной [ли]нзы от ее центра при изменении ускоряющего напряжения с U на $U+\Delta U$; $\Delta\Theta_0$ — соответствующее изменение угла поворота изображения объ[ек]тивной линзы; $\Delta m_0 / m_0$ — относительное изменение увеличения объек[ти]вной линзы.

Из формул (1) видно, что отрезок полной полевой хроматической абер[ра]ции является векторной суммой отрезка полевой хроматической аберра[ци]и осесимметричной системы, равного

$$m\Delta r_{\text{хр}}' = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + (\Delta\theta)^2}\sqrt{X^2+Y^2} \tag{2}$$

[и] отрезка хроматической аберрации, вызванной несоосностью оптических [эл]ементов системы:

$$m\Delta r_{\text{хр}}'' = m\Big\{\Big[f_0\left(\Delta\theta_0\alpha_Y - \frac{\Delta m_0}{m_0}\alpha_X\right) + \frac{f_1}{f_0}\Delta z_0\left(X_0'\cos\theta_1 - Y_0'\sin\theta_1\right)\Big]^2 + \\ + \Big[-f_0\left(\Delta\theta_0\alpha_X + \frac{\Delta m_0}{m_0}\alpha_Y\right) + \frac{f_1}{f_0}\Delta z_0\left(X_0'\sin\theta_1 + Y_0'\cos\theta_1\right)\Big]^2\Big\}^{1/2}. \tag{3}$$

Как показано в работах Морито и Каная, величина $\Delta r_{\text{хр}}'$ может быть [св]едена к нулю подбором величин и направления токов в линзах. Однако [в] этом нет необходимости, так как в существующих микроскопах высо[к]ого разрешения поле зрения и колебания напряжения очень малы, по[эт]ому $\Delta r_{\text{хр}}'$ не превышает десятых ангстрема.

При $\sqrt{(X_0')^2+(Y_0')^2} = 7\cdot 10^{-3}$ рад., $\alpha_X = 5\cdot 10^{-3}$ рад., $\alpha_Y = 0$ получим [дл]я типичного электронного микроскопа $\Delta r_{\text{хр}}' / \Delta r_{\text{хр}}'' = 3\cdot 10^{-2}$. Величина же [п]олевой хроматической аберрации $\Delta r_{\text{хр}}''$, вызванной дефектами юстировки [си]стемы, как это видно из формулы (3), не зависит от величины и на[пр]авления тока в проекционной линзе и может быть уменьшена лишь за [сч]ет улучшения качества юстировки и снижения величины колебаний [у]скоряющего напряжения:

$\Delta U / U$	10^{-4}	$4\cdot 10^{-5}$
$\Delta r_{\text{хр}}'$, Å	0,66	0,264
$\Delta r_{\text{хр}}''$, Å	21,6	8,48

Поступило
16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] N. Morito, J. Appl. Phys., 25, № 8, 986 (1954). [2] K. Kanaya, Res. Electr. [L]ab., № 548, 20 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИ

И. М. ГРЯЗНОВ

О ХАРАКТЕРЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА ПЛОЩАДКЕ ТЕКУЧЕСТИ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 16 II 1959)

В работах ([1],[2]) утверждается, что деформация в армко-железе, в мягк и средней стали на площадке текучести происходит путем поворотов зер а полосы скольжения образуются на восходящей части кривой растяжен Эти данные находятся в противоречии с нашими наблюдениями о появ нии полос скольжения в самом начале пластической деформации, т. е. в чале площадки текучести. Недостаточная обоснованность выводов (обсуждалась ([3]), но не была подтверждена опытами.

Исследование развития полос скольжения при растяжении производ лось на армко-железе, углеродистой стали с 0,08% С, красной меди и ла ни ЛС59-1. Гагаринские образцы ш фовались с одной стороны так, что всей рабочей длине получалась пл кая площадка шириной около 2 м Эта площадка обрабатывалась за как металлографический шлиф. Обр цы растягивались на заданное удли ние и после разгрузки на них фо графировались одни и те же места

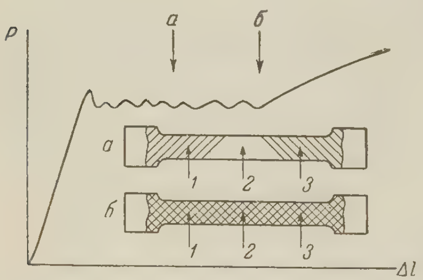


Рис. 1. Схема постепенного распространения фигур Чернова — Людерса при прохождении площадки текучести. *а* — растяжение на половину площадки текучести; *б* — растяжение до конца площадки текучести. Стрелками отмечены места, в которых фотографировалась микроструктура

Оказалось, что при деформиров нии до начала площадки текучести димых изменений макро- и микростру туры не наблюдается. Выход на п щадку текучести сопровождается по лением фигур текучести Чернова Людерса на части рабочей длины о разца, обычно у его головок (рис. Внутри фигур текучести в зернах лучаются полосы скольжения и, кро того, вырисовываются контуры зерен, что указывает на смещение и по роты зерен (рис. 2 *а*). При этом распределение деформаций крайне нерав мерно: в некоторых зернах полосы скольжения не наблюдаются. В остальн части образца, не затронутой фигурами текучести, полосы скольжения были обнаружены.

Дальнейшее растяжение в пределах площадки текучести приводит к р пространению фигур текучести по всей рабочей части образца, и в зерн каждой новой фигуры текучести происходят сдвиги и повороты. Так пр должается до конца площадки текучести, когда вся рабочая часть образ покрывается фигурами текучести. С этого момента начинается восходящ часть диаграммы растяжения. Дальнейшее деформирование за площадк текучести (на восходящей части диаграммы) сопровождается развитием лос скольжения, образовавшихся на площадке текучести; новые поло

льжения образуются в незначительном количестве. Так продолжается момента образования шейки (рис. 2 *б*).

На снимке рис. 2*б* видно, что в зернах феррита, даже при больших деформациях, редко возникает больше двух систем скольжения.

Ни в одном случае нельзя было установить связи между направлением ос скольжения в зернах и конфигурацией фигур текучести Чернова—дерса.

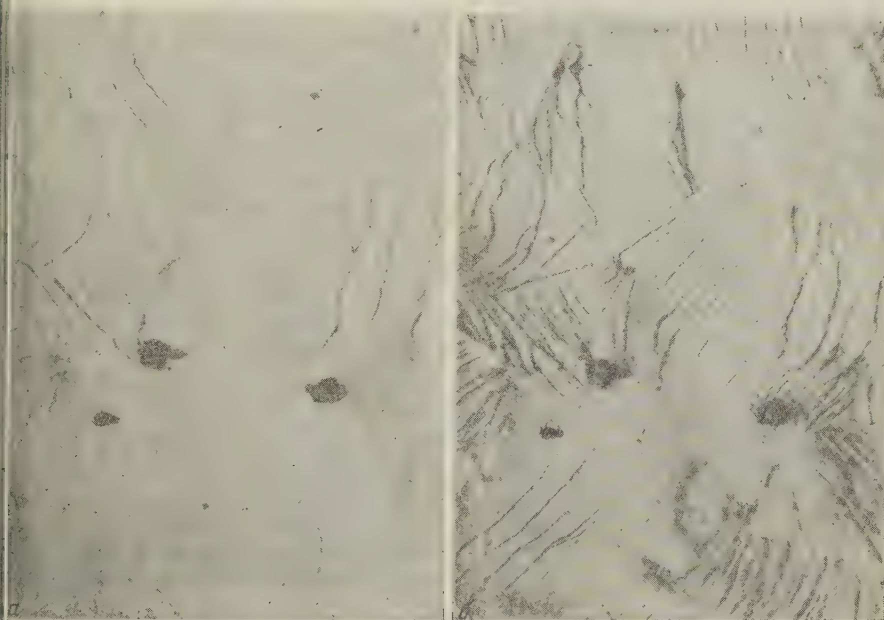


Рис. 2. Микроструктура армко-железа. *а* — после растяжения на 2% (в пределах площадки текучести); *б* — растяжение на 15,6% (до момента образования шейки). В основном получили развитие полосы скольжения, наметившиеся на площадке текучести. Образец не травлен. 600 ×

В небольшом числе зерен видна вторая перекрестная система полос ольжения (рис. 2 и 3). Почти все полосы скольжения оканчиваются внутри ен или упираются в их границы и только в немногих случаях переходят соседние зерна. Ясно видна волнистость полос скольжения, и в каждом не полосы скольжения имеют направление, независимое от направления лос скольжения в соседних зернах. Так, собственно, и должно быть, так к плоскости, по которым произошел сдвиг, являются наиболее благоиятно ориентированными для сдвига при деформировании образца в данм направлении. Эта причина, а также распространение вызванного сдвиии упрочнения на всю толщу зерна затрудняет образование новых полос ольжения; последние в каждом зерне чаще идут в одном направлении, явление полос скольжения в другом (пересекающем) направлении происдит реже.

У пластичных металлов, не имеющих площадки текучести (например, меди и латуни), с увеличением степени деформации также идет главным разом развитие полос скольжения, образовавшихся на ранних стадиях ормирования.

На нетравленых образцах армко-железа, стали, латуни и меди одновренно с появлением первых полос скольжения начинают вырисовываться нтуры зерен, что указывает на смещение их границ. Указанное явление основании геометрических соображений (см., например, рис. 3) объясется тем, что, независимо от того, прочнее границы тела зерна, или нет, но в поликристаллическом металле не может поворачиваться как едие целое, так как оно зажато по границам соседними зернами, и поворот

зерна может произойти только вследствие сдвига одних частей данн зерна относительно других или (если оно прочнее соседей) за счет сдви в соседних зернах.

Указанные соображения справедливы, пока не действует диффузи ный механизм, т. е. при сравнительно невысоких температурах и не оч малых скоростях деформации.

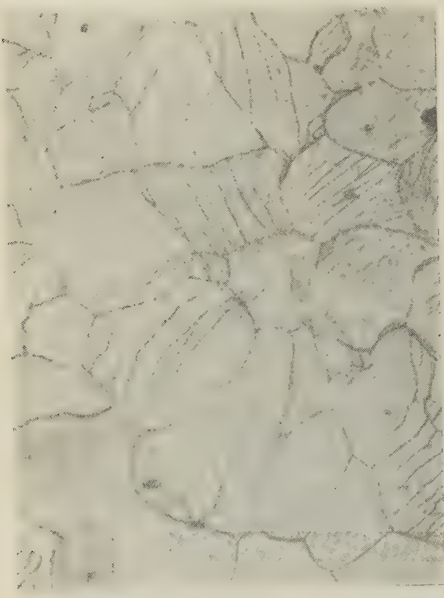


Рис. 3. Полосы скольжения в армко-железе, растянутом на 8,3%. Образец травлен для выявления границ зерен до растяжения. 600 ×

Исследовалось также влияние ре рения после наклепа на распростра ние полос скольжения в углеродис стали с 0,08% С. При старении ст после наклепа предел текучести по шается и становится выше напряже наклепа, если деформировать в же направлении, как и при накле причем новая площадка текучести то получается более длинной, чем п щадка до наклепа. Старение имеет то после каждого последующего клепа, и новые площадки текуче обычно получаются все более длин ми, пока не исчезнет восходящая ча диаграммы растяжения и площа текучести непосредственно перей в нисходящую часть, заканчивающ ся разрывом (рис. 4).

Если задать предварительное р тяжение (наклеп) в пределах пло ки текучести, то упрочнение от нак па и от последующего старения п изойдет только в наклепанной част районе фигур текучести). В этом с чае при повторном растяжении сначала деформируется неупрочненная ча образца и на диаграмме растяжения появляется площадка текучести длин соответствующей не затронутой деформацией сдвигами части обра (рис. 4 *а*, *б*). Такое же явление наблюдается в наклепанной за площадку кучести и состаренной стали при повторных наклепах и старении, если т ко образец подвергался новому старению раньше, чем была пройдена но площадка текучести, повышенная предыдущим наклепом и старением.

Исследование микроструктуры по окончании растяжения до и после рения показало, что после старения при деформировании в том же нап лении происходит преимущественно развитие полос скольжения, образовавшихся во время наклепа, при этом новые полосы скольжения получаются в очень небольшом числе.

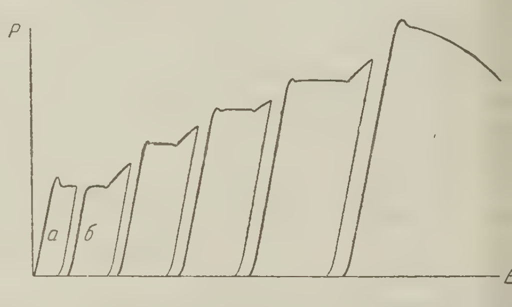


Рис. 4. Влияние повторных наклепов и стар (20 мин. при 100°) после каждого наклепа на диаграммы растяжения стали с 0,08% С

Так как старение выражается в затруднении сдвигов, то можно было ожидать, что оно благоприятствует образованию новых полос скольжения, вызывая блокирование сдвигов, бывших до старения, однако опыты этого не подтверждают. Очевидно, в каждом зерне имеется некоторое достаточно м число слабых плоскостей, сдвиг по которым происходит значительно ле чем в остальной массе зерна; настолько легче, что даже значительное

днение этого сдвига, вызванное старением, не переводит сдвиг на новые скости. Нужно думать, что этому способствуют две причины: ориентика и расположение соседних зерен, ограничивающих возможные виды ормации данного зерна, и упрочнение прилегающей к полосам скольже- остальной массы зерна.

Выводы

1. При растяжении армко-железа, углеродистой стали, меди и латуни вление полос скольжения сопровождается поворотами зерен. Можно тать, что это присуще всем металлам.

2. Начало площадки текучести сопровождается появлением фигур текути Чернова — Людерса, которые начинаются в перенапряженных чаx образца и к концу площадки текучести покрывают всю рабочую часть разца.

3. В фигурах текучести Чернова — Людерса в зернах получаются поы скольжения и повороты зерен.

4. Бóльшая часть полос скольжения образуется на площадке текучести. и деформировании за площадку текучести идет развитие этих полос скольния, новые полосы скольжения образуются в незначительном количезе.

5. В состаренном после наклепа растяжением образце при последуюм растяжении идет главным образом развитие полос скольжения, обзовавшихся во время наклепа.

6. Новая площадка текучести в состаренной после наклепа стали сопрождается появлением фигур текучести Чернова — Людерса как в п. 2.

7. Утверждается, что смещение и повороты зерен не могут происходить з сдвигов в толще зерен.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. С. Иванова, а) ДАН, **94**, № 2, 217 (1954); б) Тр. Сибирск. физ.-техн. инст., 34, 139 (1955). [2] Я. Р. Раузин, А. Р. Железнякова, Физ. металл. и металловед., **3**, в. 1, 146 и 155 (1956). [3] Б. А. Сидоров, Физ. металл. и металловед., в. 1, 191 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИ

Л. С. ПАЛАТНИК и В. С. ЗОРИН

К ТЕОРИИ ЗАРОЖДЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАСПАДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 23 III 1959)

Известно ([1-3]), что центры новой фазы образуются в результате флукт ционного роста зародышей. При распаде твердых растворов критичес число атомов в зародыше равно ([4])

$$j^* = \frac{8}{27}\frac{\alpha^3}{\psi^3},$$

где

$$\alpha = \varkappa v^{2/3}\gamma, \quad \psi = -\frac{1}{L}\left[F_2 - F_0 - (y-x)\frac{\partial F_0}{\partial x}\right]_T;$$

$\varkappa$ — коэффициент формы зардыша; v — средний атомный объем в раство γ — удельная поверхностная энергия на межфазной границе; F_2 и F_0 — с бодные энергии 1 моля новой фазы с к центрацией y и исходного раствора с к центрацией x (см. рис. 1); L — чис Авогадро и T — температура распад

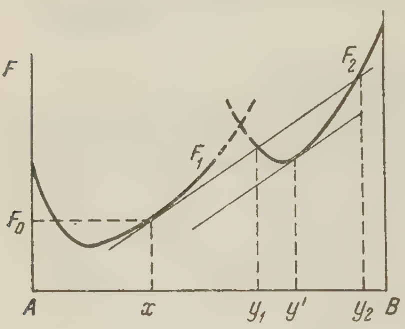


Рис. 1

Докритический зародыш может рас находясь в соприкосновении с исходн раствором с концентрацией, близкой x. Тогда необходимый для образован новой фазы избыточный растворенн элемент доставляется к зародышу пос пенно по мере его роста. Однако возмо но, что в некоторой области с числ атомов $j \geqslant j^*$ в результате флуктуац состава концентрация стала близкой равновесному составу новой фазы. В такой области центр может обра ваться путем роста зародыша без перераспределения растворенного к понента.

В нуклеационной теории выделения ([4]) рассматривается первый п образования центров, который, по-видимому, является преимущественн при высоких температурах распада. Однако при низких температурах, вви малой подвижности атомов, центры образуются в основном в тех област в которых уже в момент переохлаждения имелась соответствующая фл туация состава. Если скорость перестройки решетки в таких областях статочно велика, то перестройка успеет произойти в большинстве из н В этом случае для приближенного нахождения числа центров, образов шихся в течение всего процесса выделения, надо определить число указ ных областей, существовавших в начальный момент.

Если до переохлаждения раствор находился достаточно долго при т пературе T_0, то вероятность существования в некоторой области с чис

омов j концентрации между y и $y+dy$ определяется работой образования такой флуктуации. Величина работы равна ([5])

$$\Delta F = \frac{j}{L}\left[F_1 - F_0 - (y-x)\frac{\partial F_0}{\partial x}\right]_{T_0}, \tag{3}$$

вероятность

$$dP = P_0 \exp\left(-\frac{j}{kT_0 L}\left[F_1 - F_0 - (y-x)\frac{\partial F_0}{\partial x}\right]_{T_0}\right) dy, \tag{4}$$

де F_1 — свободная энергия раствора с концентрацией y.

Используя условие нормировки

$$P_0 \int_0^1 \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT_0}\right) dy = 1 \tag{5}$$

приближенно вычисляя интеграл при $j \gg \frac{1}{x}$, получим

$$dP = \sqrt{\frac{F_{xx} j}{2\pi k T_0 L}} \exp\left(-\frac{j\varphi}{kT_0}\right) dy, \tag{6}$$

де

$$\varphi = \frac{1}{L}\left[F_1 - F_0 - (y-x)\frac{\partial F_0}{\partial x}\right]_{T_0}. \tag{7}$$

ри достаточно быстром переохлаждении концентрация в отдельных областях раствора практически не изменится.

Полное число областей, содержащих j атомов и имеющих форму равновесного зародыша и произвольную концентрацию, равно числу атомов n единице объема. Среди них $n\,dP$ областей имеют концентрацию в интервале y, $y+dy$. Однако в числе этих $n\,dP$ областей имеются частично овпадающие друг с другом, из которых надо учитывать только дну. Две такие области, отличающиеся друг от друга только одним томом, образуют область определенной формы с числом атомов $j+1$ и онцентрацией в интервале y, $y+dy$. Число таких областей с точностью до множителя $\sqrt{1+\frac{1}{j}}$ равно $ne^{-\varphi/kT_0}\,dP$. Каждая такая область дважды учтена в числе $n\,dP$. Поэтому число областей, в которых могут бразоваться зародыши новой фазы с составом между y и $y+dy$ и размером, не меньше критического, равно

$$dN = n\sqrt{\frac{4F_{xx}\alpha^3}{27\pi k T_0 L \psi^3}}\left(1 - e^{-\varphi/kT_0}\right) e^{-\frac{8}{27}\frac{\alpha^3}{kT_0}\frac{\varphi}{\psi^3}}\, dy. \tag{8}$$

Для равновесного зародыша одинаково вероятен как рост, так и уменьшение размера, пока концентрация в его окрестности не уменьшится в езультате роста других центров. Поэтому число центров с концентрацией , образовавшихся в процессе выделения, равно $\beta\, dN$. Коэффициент β ависит от скорости роста центров, но при достаточно низких температурах $\beta \simeq 1/2$.

Центры могут иметь лишь такой состав, при котором $\psi > 0$. На рис. 1 еличина ψ изображается ординатой, заключенной между прямой $F_0 + (y-x)\frac{\partial F_0}{\partial x}$, касающейся кривой F_1 в точке x, и кривой F_2. Из рисунка идно, что $\psi > 0$ при $y_1 < y < y_2$, где y_1 и y_2 — корни уравнения $\psi = 0$.

Поэтому полное число центров, образовавшихся в процессе выделения, равно

$$N = n\beta\sqrt{\frac{4F_{xx}\alpha^3}{27\pi k T_0 L}} \int_{y_1}^{y_2} \left(1 - e^{-\frac{\varphi}{kT_0}}\right) e^{-\lambda\frac{\varphi}{\psi^3}} \frac{dy}{\psi^{3/2}}, \tag{9}$$

где $\lambda = \frac{8}{27}\frac{\alpha^3}{kT_0} \gg 1$. Весь показатель $\lambda\frac{\varphi}{\psi^3}$ также существенно больше е ницы. Поэтому интеграл можно вычислить методом перевала. В резу тате получим

$$N = \frac{n\beta}{2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_0}{kT_0}}\right)\sqrt{\frac{\psi_0 F_{xx}}{L(\psi_0\varphi_{yy} - 2\varphi_y\psi_y - 3\varphi_0\psi_{yy})}}\, e^{-\frac{8}{27}\frac{\alpha^3}{kT_0}\frac{\varphi_0}{\psi_0^3}}. \quad (\,$$

Функция φ, ψ и их производные по y берутся в точке y_0, определяем из уравнения

$$\psi\varphi_y = 3\varphi\psi_y. \quad (1$$

Величина y_0 дает наиболее вероятный начальный состав центров.

Таким образом, в рассмотренном случае, не находя скорости зарожд ния в каждый момент, можно определить полное число центров, образова шихся в процессе выделения.

Мы рассматривали двухфазный распад. Однако такой характер заро дения возможен также при «однсфазном» распаде, когда «выделение» пре ставляет собою области упорядоченного исходного раствора. Энергия акт вации для упорядочения обогащенных областей может быть достаточ малой при низких температурах, так что упорядочение успеет произой в большинстве критических областей, существовавших в начальный момен При этом критический размер упорядоченных областей можно определя так же, как и для зародышей новой фазы (1). Для этого надо считать, что остального раствора их отделяет более или менее резкая «межфазная» гр ница, для образования которой необходима определенная (поверхностна энергия.

Такое представление о зарождении центров при «однофазном» распа, позволяет с единой точки зрения рассмотреть процессы естественного и и кусственного старений сплавов, например сплава алюминий — медь.

При естественном старении сплава типа алюминий — медь термодин мически выгодны как «однофазный», так и двухфазный распады раствор Однако критический размер для первого меньше, чем для второго, а энерги активации для упорядочения меньше, чем для перестройки решетки в одн и той же области. Поэтому выполняется правило ступеней, т. е. внача. осуществляется «однофазный» распад раствора. Тем самым выделение н вой фазы практически исключается на довольно длительный срок, неред исчисляемый многими годами. Перестройка атомов в упорядоченной облас в решетку новой фазы становится термодинамически выгодной только в т случае, когда при этом уменьшается свободная энергия, т. е.

$$\Delta F = \frac{j}{L}F_2 + \alpha j^{2/3} - \frac{j}{L}F_1 - \alpha' y^{2/3} < 0,$$

где $\alpha' = \varkappa v^{2/3}\gamma'$ — поверхностная энергия границы между упорядоченн областью и остальным раствором. Это будет иметь место после достиж ния упорядоченной областью размера

$$j' = \frac{(\Delta\alpha)^3}{\eta},\ \Delta\alpha = \alpha - \alpha',\ \eta = -\frac{1}{L}(F_2 - F_1). \quad (12$$

При естественном старении средний размер упорядоченных областей дост гает этой величины лишь в результате «коалесценции», после завершени процесса старения. При более же высоких температурах средний разме упорядоченных областей может достигнуть величины j' еще в процесс старения, до установления квазиравновесного состояния сплава. Поэтом старение не ограничится только «выделением» упорядоченных областей Такое явление имеет место в сплаве алюминий — медь при температура порядка 150°, когда одновременно наблюдаются и зоны Гинье — Престон ([2]), и центры выделения новой фазы.

Средний размер упорядоченных областей $\bar{j}$ к моменту достижения квази-зновесия зависит от числа N' этих областей, образовавшихся в процессе ыделения» (10). В процессе роста упорядоченных областей их состав y' состав остального раствора x' стремятся к значениям y'_{∞} и x'_{∞}, которые ределяются из следующих условий:

$$\left.\frac{\partial F_1}{\partial y'}\right|_{y'_{\infty}} = \left.\frac{\partial F_0}{\partial x'}\right|_{x'_{\infty}}; \tag{13}$$

$$\left[F_1 - F_0 - (y' - x')\frac{\partial F_0}{\partial x'}\right]_{x'_{\infty},\, y'_{\infty}} = 0. \tag{14}$$

Если воспользоваться приближенным выражением для равновесной кон-нтрации y поверхности зародыша с числом атомов $\bar{j}$

$$x' = x'_{\infty} + \frac{\delta}{j^{1/3}}, \tag{15}$$

е $\delta = x'_{\infty}\alpha'/kT$, или более точной формулой Томсона, то вместе с зако-ом сохранения растворенного компонента

$$N'(y'_{\infty} - x')\bar{j} = n(x - x') \tag{16}$$

о дает возможность определить $\bar{j}$ методом последовательных приближе-ий. Первое приближение получим, полагая $x' = x'_{\infty}$. Ограничиваясь вто-ым приближением и приравнивая значения $\bar{j}$ и j', получим уравнение:

$$\frac{N'}{n}\,\frac{y'_{\infty} - x'_{\infty} - \zeta\sqrt[3]{N'}}{x - x'_{\infty} - \zeta\sqrt[3]{N'}} = \frac{\eta^3}{(\Delta\alpha)^3}, \tag{17}$$

де

$$N' = \frac{n\beta}{2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_0}{kT_0}}\right)\sqrt{\frac{\psi'_0 F_{xx}}{L(\psi'_0\varphi_{yy} - 2\varphi_y\psi'_y - 3\varphi_0\psi'_{yy})}}\, e^{-\frac{8}{27}\frac{\alpha'^3}{kT_0}\frac{\varphi_0}{\psi_0'^3}}; \tag{18}$$

$$\psi' = -\frac{1}{L}\left[F_1 - F_0 - (y - x)\frac{\partial F_0}{\partial x}\right]_{T,\, y_0}; \tag{19}$$

$$\zeta = \delta\sqrt[3]{\frac{1}{n}\,\frac{y'_{\infty} - x'_{\infty}}{x' - x'_{\infty}}}, \quad \eta = \frac{1}{L}(F_2 - F_1)_T \tag{20}$$

вляются функциями температуры старения. Это уравнение определяет гра-ичную температуру интервалов естественного и искусственного старений. Ниже граничной температуры в процессе старения не будет происходить аметного выделения новой фазы.

Таким образом, рассмотренные представления о характере зарождения ентров превращения при распаде твердых растворов позволяют судить о ричинах различия механизмов естественного и искусственного старений. Такой механизм зарождения центров может иметь место и при распаде дру-их твердых растворов.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **9**, 952 (1939). [2] R. Smoluchowski, Phase ransformations in Solids, 1951, p. 149. [3] D. Turnbull, Metals Technology, Techn. ubl., 2365, June (1948). [4] R. Becker, Zs. Metalkunde, **29**, 245 (1937); Ann. Phys., 2, 128 (1938). [5] G. Borelius, Ann. Phys., 28, 507 (1937); **33**, 517 (1938); Ark. mat., stron. och. fys., (1) **32**, 1 (1946); J. Metals, **3**, 477 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

КРИСТАЛЛОГРАФИ

Н. В. ГЛИКИ

ИЗМЕНЕНИЕ ГАБИТУСА ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА В ПРОЦЕССЕ РОСТА

(*Представлено академиком А. В. Шубниковым 19 III 1959*)

Рост кристаллов льда из пара — широко распространенное в природе я- ление. Известно, что если в облаке, состоящем из переохлажденных водян капель, появляются ледяные частички, то, вследствие разности в давлен пара над переохлажденной водой и надо льдом, немедленно начинается ди фузионный перенос влаги от капелек к кристаллам. Изменение размеров формы льдинок, происходящее при этом, может быть легко прослежено в лабораторных условиях

Опыты по изучению взаимовлияния переохлажденных капель и льдинс находящихся на близком расстоянии друг от друга, показывают, что п сближении капли и льдинки на расстояние порядка десятых долей милл метра на льдинке образуется иглообразное ответвление в сторону капл Скорость роста такого ответвления зависит от расстояния между каплей льдинкой и от влажности окружающего воздуха ([1,2]).

В настоящей работе рассматривается рост пластинчатого кристалла ль в поле влажности, создаваемом жидкой переохлажденной каплей вод (см. рис. 1), а также изменение скорости роста кристалла в условиях, ког переохлажденная капля замерзает под воздействием частиц йодистого свинц

Опыты проводились в небольшой камере при температурах от —9,5 д —14°. Капля воды подвешивалась на тонком стеклянном волосе, вводилас в камеру и устанавливалась вблизи другого стеклянного волоса, на кон которого имелся ледяной зародыш. Наблюдение за развитием зародыш оказавшегося в поле влажности, создаваемом переохлажденной каплей велось через микроскоп, и процесс роста регистрировался на 16-миллиме ровую кинопленку. При этом по мере роста кристалла волос, несущий его непрерывно отводился от капли так, что зазор между каплей и растущи краем кристалла сохранялся по порядку величины постоянным. Таким об разом, предполагалось обеспечить приблизительно постоянное пересыщени для кристалла, растущего при неизменной температуре. В некоторый момен времени с помощью частиц йодистого свинца вызывалась кристаллизаци переохлажденной капли. Очевидно, что поле влажности вокруг пере охлажденной капли таково, что у поверхности капли давление пара соответ ствует давлению насыщенного пара над водой данной температуры; по мер удаления от капли давление пара постепенно падает (при этом характе спада зависит от влажности окружающего воздуха). Вокруг закристаллизо вавшейся капли поле влажности станет таким, что давление пара у поверх ности капли будет соответствовать давлению насыщенного пара надо льдо данной температуры; по мере удаления от капли давление пара опять-так будет постепенно падать до значения, соответствующего влажности воздух в камере.

Опыты позволили проследить за характером изменения поля влажност вокруг капли в момент ее кристаллизации. При этом растущий кристал

К статье Н. В. Глики, к стр. 1258

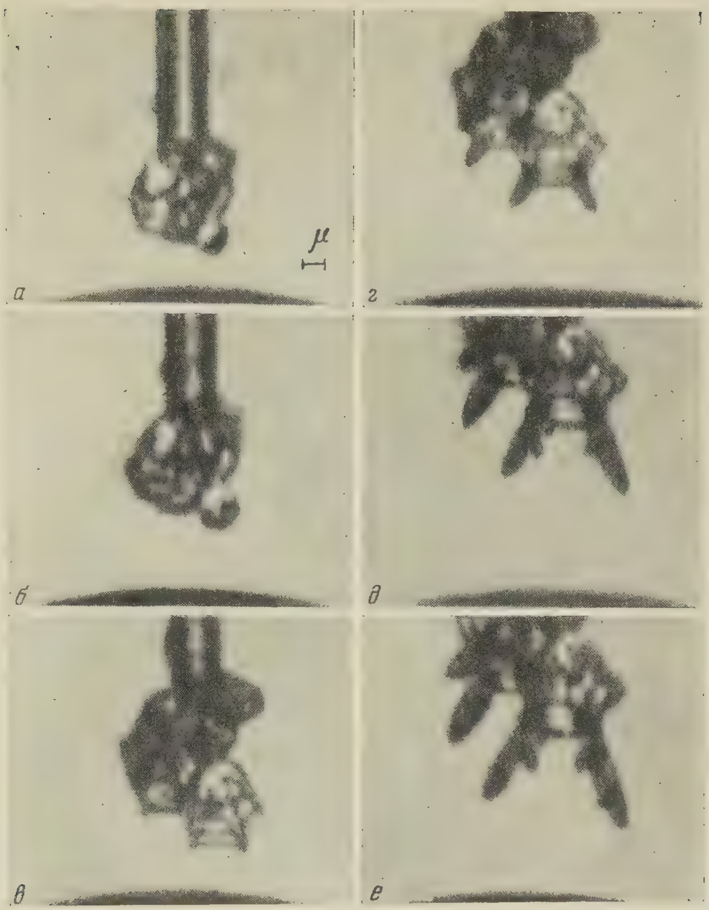


Рис. 1. Последовательные стадии развития кристалла льда, растущего в поле влажности замерзающей капли воды, увеличенные кадры кинофильма. Интервал съемки: *а* — *б* — 8,40 сек.; *б* — *в* — 24,14 сек.; *в* — *г* — 1,99 сек.; *г* — *д* — 3,32 сек.; *д* — *е* — 3,44 сек.

К статье В. А. Милашева и Н. И. Шульгиной, к стр. 1320

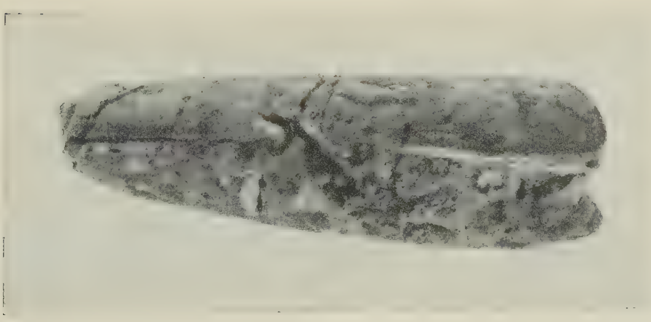


Рис. 1. Pachyteuthis (?) sp., найденный в коренном обнажении кимберлитов трубки «Обнаженная», р. Куойка (приток р. Оленек) в 3,5 км от устья. Коллекция В. А. Милашева. Ростр с брюшной стороны (черное—кусочки вмещающего кимберлита). Нат. вел.

грал роль своеобразного датчика влажности, так как предполагалось, что изменения характера роста кристалла при неизменной температуре зависят от изменений поля влажности. В момент замерзания капли, в поле влажности которой растет кристалл льда, происходит значительное увеличение скорости роста кристалла. При этом особенно резко ускоряется рост в направлениях [11$\bar{2}$0], что приводит к изменению габитуса кристалла.

Характер изменения скорости роста кристалла можно представить графически (см. рис. 2). Из кривых *1*, *2* и *3* видно, что в некоторый момент вре-

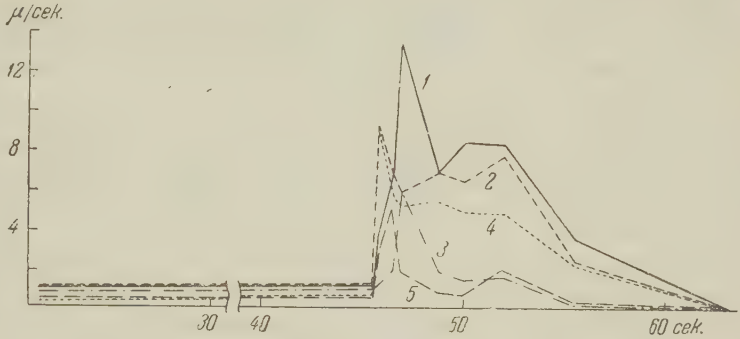


Рис. 2. Графики изменения скорости роста кристалла льда, находящегося вблизи замерзающей капли воды. *1*, *2* и *3* — первый кристалл: *1* — в направлении [11$\bar{2}$0], *2* — в направлении [2$\bar{1}\bar{1}$0], *3* — в направлении [10$\bar{1}$0]; *4* и *5* — второй кристалл: *4* — в направлении [2$\bar{1}\bar{1}$0], *5* — в направлении [10$\bar{1}$0]

мени происходит довольно резкое увеличение скоростей роста и в течение 10 — 15 сек. происходит ускоренный рост кристалла. Кривые *4* и *5* показывают изменения скоростей роста меньшего, более удаленного (а потому медленнее растущего) кристалла. Как и в случае первого кристалла, в момент ускоренного роста предельная скорость роста в направлении [10$\bar{1}$0] достигает значительно меньшей величины, чем скорость роста в направлении [2$\bar{1}\bar{1}$0]. Следует заметить, что в период ускоренного роста кристалла было трудно сохранять постоянным зазор между каплей и растущим кристаллом, поэтому график дает несколько искаженное представление о характере спада скоростей роста по достижении максимальных значений.

Значительное увеличение скоростей роста свидетельствует о сильном повышении давления водяного пара вблизи растущего кристалла в первые доли секунды после воздействия на каплю частицами PbJ_2. Наблюдаемое при этом преобразование пластинчатой формы роста в дендритную, как показал Накайя ([3]), изучавший условия образования дендритных форм роста кристаллов льда, также говорит в пользу этого вывода. Отмеченный эффект увеличения влажности воздуха следует учитывать при последовательном воздействии частицами PbJ_2 на ряд капель: после замерзания первой капли частицы PbJ_1, предназначенные для воздействия на соседнюю каплю, оказываются в условиях повышенной влажности и их активность при данной температуре может измениться ([4]).

Параллельно изучалось распределение температуры воздуха внутри камеры. В качестве датчиков температуры использовались полупроводниковые микротермосопротивления; показания их регистрировались микроамперметром. Предварительные данные об изменениях температурного поля показывают, что в момент замерзания капли температура воздуха вблизи нее повышается не менее, чем на 1,5 — 2°. Этот температурный эффект, легко объясняемый сравнительно большим значением величины скрытой теплоты кристаллизации воды, может послужить основой для объяснения зарегист-

рированного нами изменения поля влажности. Если принять, что темпер тура закристаллизовавшейся капли повышается хотя бы на 1,5 — 2°, давление пара у поверхности замерзшей капли соответственно изменитс а именно, повысится: для —12° $p_в = 1{,}83$ мм, $p_л = 1{,}63$ мм, $\Delta p = 0{,}20$ м при замерзании капли давление пара у ее поверхности становится: $p_л = 1{,}95$ мм (для —10°) и $\Delta p = 0{,}32$ мм.

Таким образом, если в системе переохлажденная капля — ледяная ч стичка происходит замерзание капли, то плотность диффузионного поток направленного от капли к кристаллу, резко увеличивается.

Проведенные опыты дали возможность выяснить также роль пересыщени как фактора, влияющего на габитус кристалла льда, растущего при опред ленной температуре. При этом наблюдается преобразование пластинчат формы растущего кристалла в дендритную.

Зависимость габитуса кристаллов льда от температуры и пересыщени водяного пара привлекала внимание многих исследователей [3, 5–8]. Част полученных нами экспериментальных данных находится в соответствии с о дельными положениями теории роста кристаллов льда, развиваемой Ма шаллом и Ланглебеном.

Маршалл и Ланглебен [5], рассмотрев вопрос об изменении истинного и бытка плотности водяного пара вблизи растущего кристалла, приходя к выводу, что форма кристаллов льда есть функция избытка плотности о ружающего пара относительно плотности пара, находящегося в равновеси с поверхностью растущего кристалла льда, т. е. величиной, близкой к пере сыщению и пропорциональной потоку пара, направленного к кристалл Область существования дендритов на диаграмме Накайя [3] соответству максимальным значениям именно этого избытка плотности пара. Маршал и Ланглебен предполагают далее, что равновесная плотность пара над кри сталлами, как и над жидкостями, есть функция кривизны поверхност вследствие этого поверхностная плотность пара у ребер гексагонально кристалла льда должна быть больше, чем у плоских граней, а у верши кристалла должна быть максимальной. Таким образом, для роста верши кристалла необходимо значительное повышение плотности окружающег пара.

Известные до сих пор экспериментальные данные опровергали возмож ность такой интерпретации. Например, согласно опытам Шоу и Мейсона [6] габитус кристалла определяется в основном температурой; пересыщение хотя и влияет довольно сильно на абсолютную скорость роста грани, мал влияет на относительные скорости роста в разных кристаллографически направлениях. Халлетт и Мейсон в недавно вышедшей работе [7] также под черкивают, что существенные изменения габитуса определяются главны образом изменениями температуры, но при условии, что пересыщение пре вышает зачение, необходимое для роста любой грани кристалла. Однак авторы отмечают, что значительные изменения пересыщения вызывают из менение второстепенных черт габитуса (развитие копьевидных форм).

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Я. Никандров, Тр. Главн. геофиз. обс., **31**, 39 (1951). [2] В. Я. Никан дров, Тр. Главн. геофиз. обс., 57, 3 (1956). [3] U. Nakaya, Snow Crystals: Natura and Artificial, Cambridge, 1954. [4] R. Sänger, Zs. angew. Math. und Phys., 7, № 6 538 (1956). [5] J. S. Marshall, M. P. Langleben, J. of Meteor., **11**, № 2, 10 (1954). [6] D. Shaw, B. J. Mason, Phil. Mag., **46**, № 374, 249 (1955). [7] J. Hal lett, B. J. Mason, Proc. Roy Soc., A**247**, № 1251, 440 (1958). [8] K. Isono, M. Ko mabayasi, A. Ono, J. Meteorol. Soc. Japan, **35**, № 6, 327 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ
и Э. А. КАШУТИНА

СИНТЕЗ ТРИЭТИЛСИЛОКСИПРОИЗВОДНЫХ ВАНАДИЯ И СУРЬМЫ

Развитие исследований в области синтеза полимеров, содержащих в основной цепи чередующиеся атомы металла и кислорода, непосредственно связано с разработкой методов синтеза мономерных соединений со связью Si — O — Me, из которых определенный интерес представляют триалкилсилоксипроизводные металлов общей формулы $(R_3SiO)_n$ Me, где n — валентность металла.

Из описанных в настоящее время в литературе путей синтеза соединений этого типа представляет интерес реакция взаимодействия триалкилсиланолятов натрия и некоторых других металлов с галогенидами металлов по схеме:

$$MeCl_n + n\,R_3SiONa \rightarrow Me(OSiR_3)_n + n\,NaCl.$$

Этим путем нами впервые был синтезирован тетракис-(триметилсилокси)-титан [1], а также тетракис-(триэтилсилокси)-титан [2], тетракис-(диметилфенилсилокси)-титан [3] и тетракис-(триэтилсилокси)-олово [2].

В настоящей работе мы развили описанный выше метод для синтеза триэтилсиланолятов ванадия и сурьмы по следующим схемам реакций:

$$3\,(C_2H_5)_3SiONa + VOCl_3 — OV[OSi(C_2H_5)_3]_3 + 3NaCl,$$

$$3\,(C_2H_5)_3SiONa + SbCl_3 — Sb[OSi(C_2H_5)_3]_3 + 3NaCl.$$

Проведенные опыты показали, что эти реакции проходят с выходом продуктов 60 — 70% теоретического.

При исследовании свойств синтезированного нами ранее [4] триэтилсиланолята свинца мы установили, что это соединение обладает значительной реакционной способностью. Так, при действии на комплексное соединение триэтилсиланолята свинца четыреххлористым титаном или хлорокисью ванадия образуются соответственно тетракис-(триэтилсилокси)-титан или трис-(триэтилсилокси)-ванадат по схемам:

$$2\,\{2Pb[OSi(C_2H_5)_3]_2 \cdot Pb(OH)_2\} + 3TiCl_4 \rightarrow 2Ti[OSi(C_2H_5)_3]_4 + 6PbCl_2 + Ti(OH)_4,$$

$$3\,\{2Pb[OSi(C_2H_5)_3]_2 \cdot Pb(OH)_2\} + 4VOCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 4VO[OSi(C_2H_5)_3]_3 + 6PbCl_2 + 3Pb(OH)_2.$$

Эти реакции, исследованные нами применительно к четыреххлористому титану и хлорокиси ванадия, имеют общее значение для получения триалкилсилильных производных различных элементов.

Исследования инфракрасных спектров некоторых из синтезированных соединений, выполненные во Всесоюзном электротехническом институте им. В. И. Ленина Н. Гашниковой, показали, что характеристические частоты колебаний (в $см^{-1}$) для исследованных соединений выражаются следующими значениями: $VO[OSi(C_2H_5)_3]_3$, 2967, 2907, 2950, 2882, 1592, (V = O), 2468, 1458, 1232, 1209, 1060 (шир.), 1004, 989, 979, 962, 909

(V—O —?), 875 (V—O—?), 727. 2Pb[OS
$(C_2H_5)_3]_2 \cdot Pb(OH_2)$, 2967, 2907, 2950, 2882, 148
1460, 1239, 1210, 1053, 1000, 988, 962, 861 (Pb-
O), 724.

Свойства синтезированных соединений пр
ведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Трис-(триэтилсилокси)-ванадат. В трехгорлую колбу, снабженную мешал
кой, холодильником с хлоркальциевой трубкой
капельной воронкой, помещали раствор 37,5
(0,24 моля) триэтилсиланолята натрия в 200 м
сухого бензола. К раствору при тщательном пе
ремешивании прибавляли по каплям раствор 14
(0,08 моля) хлорокиси ванадия в 50 мл сухог
бензола в течение 40 мин. По окончании реакци
раствор отфильтровывали от осадка, осадок пр
мыли на фильтре 100 мл сухого бензола, с
фильтрата на водяной бане отогнали бензол,
остаток затем перегнали в вакууме. Было полу
чено 21 г (60% теоретического) светло-желто
жидкости с т. кип. 186,5°/3,5 мм; d_D^{20} 0,981
n_D^{20} 1,4820

Найдено %: C 46,88; 46,86; H 10,22; 10,38; Si 17,58; 17,41
V 10,68; 10,54

$C_{18}H_{45}O_4Si_3V$. Вычислено %: C 46,92; H 9,84; Si 18,27
V 11,06

Трис-(триэтилсилокси)-стибин. Был получен из 46 г (0,3 моля) три-
этилсиланолята натрия и 23 г (0,1 моля) трех-
хлористой сурьмы в 400 мл бензола по аналогич-
ной методике.

При фракционировании было выделено 22 г
(56% теоретического) прозрачной бесцветной
жидкости с т. кип. 160 — 162°/1,5 мм; d_4^{20}1,1037;
n_D^{20} 1,4681.

Найдено %: C 41,60; 41,48; H 9,28; 9,35; Si 16,08; 16,11;
Sb 23,26; 23,30

$C_{18}H_{45}O_3Si_3Sb$. Вычислено %: C 41,93. H 8,79; Si 16,33;
Sb 23,62

Тетракис-(триэтилсилокси)-титан. Реакция проводилась в том же при-
боре. В колбу помещали раствор 58 г (0,05 моля)
производного бис-триэтилсилокси свинца
в 100 мл сухого бензола. К раствору прибавляли
по каплям раствор 14,4 г (0,074 моля) четырех-
хлористого титана в 50 мл бензола в течение
1,5 час. Выпавший осадок отфильтровывали,
от фильтрата отгоняли бензол и остаток разго-
няли в вакууме. Было получено 14 г (50% тео-
ретического) тетракис-(триэтилсилокси)-титана
с т. кип. 176 — 178°/2,5 мм, т. пл. 96°.

Таблица 1

Название вещества	Формула вещества	Т-ра кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %				Выход, %
					C	H	Si	Me	C	H	Si	Me	
1. Трис-(триэтилсилокси)-ванадат	$O{=}V[OSi(C_2H_5)_3]_3$	186,5/3,5	1,4820	0,9816	46,88 46,86	10,22 10,38	17,58 17,41	10,68 10,54	46,92	9,84	18,27	11,06	60
2. Трис-(триэтилсилокси)-стибин	$Sb[OSi(C_2H_5)_3]_3$	160—162/1,5	1,4681	1,1037	41,60 41,48	9,28 9,35	16,08 16,11	23,26 23,30	41,93	8,79	16,33	23,62	56

Трис-(триэтилсилокси)-ванадат. Был получен аналогично тетракис-(триэтилсилокси)-титану из 67,4 г (0,06 моля) свинцового производного и 12 г (0,02 моля) хлорокиси ванадия в 200 мл бензола. В результате разгонки фильтрата после удаления осадка хлористого свинца был получен трис-(триэтилсилокси)-ванадат с т. кип. 169 — 171°/1,5 мм; 0,9809; n_D^{20} 1,4812.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дува, ДАН, **112**, 1050 (1957). [2] К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. СССР, ОХН, № 6, 779 (1958). [3] К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н, **122**, 393 (1958). [4] К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашуна, ЖПХ, **32**, 463 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, И. В. ГОСТУНСКАЯ и А. И. ЛЕОНОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОД С ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Металлические платина и палладий, обладая общей способностью ка лизировать реакции присоединения водорода к ненасыщенным соединения в процессе гидрирования ведут себя по-разному.

Так, например, при неполном гидрировании моноолефинов в жидк фазе в присутствии палладия в продуктах реакции появляются новые мо олефины, образующиеся путем перемещения двойных связей в исходн углеводороде ([1,2]). В присутствии платины такое перемещение связей имеет места ([2,3]).

Нам казалось интересным выяснить, как будут себя вести в этих усл виях диены с изолированной системой двойных связей. Известно, что в у ловиях гетерогенного катализа при температурах выше 200° такие дие в присутствии палладия и платины изомеризуются в диены с сопряженн системой двойных связей ([4]). В данной работе в качестве объектов исслед вания были взяты гексадиен-1,5 (диаллил), 2-метилгексадиен-2,5, 2-мети гексадиен-1,5 и 2,5-диметилгексадиен-1,5 (диизобутенил). К ним при комна ной температуре в присутствии платины и палладия присоединялась пол вина молекулы водорода; при этом в каждом случае должна была бы образ ваться смесь из равных количеств моно- и диолефина.

Оказалось, что при частичном гидрировании гексадиена-1,5 в присутс вии платины в продуктах реакции содержались не только гексен-1, но *н*-гексан наряду с непрореагировавшим диаллилом:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[Pt]{+0{,}5\,H_2} \begin{cases} \to CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 & (27\%) \\ \to CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 & (12\%) \\ \to CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 & (61\%) \end{cases}$$

В присутствии палладия продукт гидрирования состоял из гексена и изомерного ему гексена-2; наряду с непрореагировавшим гексадиеном-1 появился продукт его изомеризации — гексадиен-1,4. *н*-Гексан отсутств вал:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[Pd]{+0{,}5\,H_2} \begin{cases} \to CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 & (23\%) \\ \to CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3 & (27\%) \\ \to CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 & (33\%) \\ \to CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3 & (17\%) \end{cases}$$

Следует подчеркнуть, что в продуктах гидрирования диаллила с палла дием не был найден ожидаемый диен с сопряженной системой двойных свя зей. Продукты гидрирования 2-метилгексадиена-1,5 и 2,5-диметилгексадие на-1,5 также не содержали сопряженных диенов, т. е. и в этих случая перемещению подвергалась только одна из двух двойных связей.

3 отличие от 1,5-диенов 2-метилгексадиен-2,5 в тех же условиях изоме-овался в диен с сопряженной системой двойных связей — 2-метил-адиен-2,4 примерно на 15%.

По-видимому, отсутствие сопряженных диенов при гидрировании диенов с палладием следует объяснить неблагоприятным соотношением ростей реакции гидрирования и изомеризации, протекающих на поверх-ти палладия. Следует также отметить, что обе реакции затрагивают толь-одну из двух двойных связей диена. емещение двойных связей во вре-гидрирования с палладием непре-ьных соединений может повлиять кинетику присоединения водо-а. Поэтому выводы о связи меж-строением гидрируемого соедине-и скоростью присоединения водо-а должны делаться осторожно и с том этих возможных осложнений.

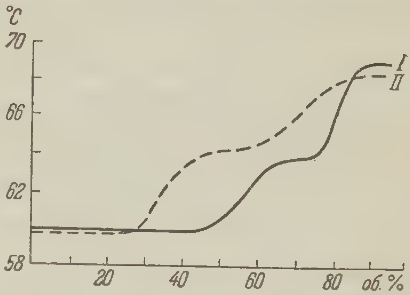


Рис. 1. Кривые разгонок продуктов гидрирования гексадиена-1,5: *I* — в присутствии платины, *II* — в присутствии палладия

кспериментальная часть

Характеристики исполь-ванных диенов. Гексадиен-1,5: кип. 59,7°, n_D^{20} 1,4042, d_4^{20} 0,6909. 2-метилгексадиен-1,5: т. кип. 88,2°, 1,4184, d_4^{20} 0,7196. 2-метилгексадиен-2,5: т. кип. 93,0°, n_D^{20} 1,4258, 0,7252. 2,5-диметилгексадиен-1,5: т. кип. 114,2° n_D^{20} 1,4293, 0,7412.

Методика проведения опытов. Гидрирование проводи-сь при комнатной температуре и атмосферном давлении в среде 95% эти-вого спирта (2). Платиновая и палладиевая черни брались в количестве 2,3 молярных процентов по отношению к диену. Состав продуктов реакции устанавливался путем разгонки на колонке в 80 т. т.

Таблица 1

№ фр.	Т. кип. °С при 760 мм	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Непредельность в %
1	59,2—59,5	11,7	1,4042	0,6910	200
2	59,6—62,7	4,1	1,3990	0,6850	172
3	62,8—63,7	4,4	1,3890	0,6739	105
4	63,8—68,2	1,7	1,3839	0,6684	64
ст.	—	2,6	1,3770	0,6610	9

Гидрирование диаллила в присутствии платиновой черни. Взято для гидрирования 27,6 г диена; получено 26,5 г продуктов гидрирования. Кри-я разгонки приведена на рис. 1, характеристики фракций в табл. 1.

Сравнение свойств полученных фракций со свойствами углеводородов, торые могут образоваться при гидрирова ии и изомеризации диаллила абл. 2), показывает, что фракция 1 представляет исходный диаллил, фрак-ия 3 — гексен-1, остаток — гексан.

Таблица 2

Углеводород	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	Цит. лит.	Углеводород	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	Цит. лит.
садиен-1,4	65	1,415	0,699	(5)	2-метилгексен-2	95,4	1,4106	0,7082	(5)
садиен-1,3	73	1,438	0,705	(5)	2-метилгексен-4 цис	91,0	1,400	0,700	(5)
садиен-2,4	80	1,450	0,720	(5)	2-метилгексен-4 транс	86,0			
сен-1	63,5	1,3879	0,6732	(5)	2-метилгексен-5	85,3	1,3966	0,6920	(6)
сен-2 цис	68,8	1,3977	0,6869	(5)	2,5-диметилгексадиен-1,4	116,5	1,437	0,749	(6)
сен-2 транс	67,9	1,3935	0,6784	(5)	2,5-диметилгексадиен-2,4	134,5	1,4781	0,7615	(6)
сан	68,7	1,3749	0,6594	(5)	2,5-диметилгексен-1	111,6	1,4105	0,7172	(5)
етилгексадиен-2,5	91,5—92,0	1,4390	0,7258	(6)	2,5-диметилгексен-2	112,2	1,4140	0,7203	(5)
етилгексадиен-2,4	111,5	1,4680	0,7449	(5)					
етилгексен-1	92,0	1,4094	0,7030	(6)					

Гидрирование диаллила в присутствии пал- диевой черни. Взято в реакцию 55,2 г диена; получено 52,7 г дуктов гидрирования. Кривая разгонки дана на рис. 1, характерис фракций в табл. 3.

Таблица 3

№№ фр.	Т. кип., °C при 760 мм	Количество, г	n_D^{20}	d_4^{20}	Непредельность, %
1	59,6—60,0	15,2	1,4042	0,6909	200
2	60,1—63,1	4,1	1,3975	0,6838	159
3	63,2—63,8	6,8	1,3910	0,6763	114
4	63,9—64,8	6,1	1,3970	0,6832	128
5	64,9—66,0	4,1	1,4045	0,6909	173
6	66,1—67,0	2,4	1,4000	0,6848	129
7	67,1—68,3	10,6	1,3948	0,6794	97
ост.	—	1,9	1,3998	0,6875	97

Таблица

№№ фр.	Т. кип., °C при 760 мм	Количество, г	n_D^{20}	d_4^{20}	Непре-
1	86,0—86,7	2,1	1,4030	0,6970	
2	86,7—88,1	4,2	1,4089	0,7055	
3	88,1—88,5	2,8	1,4125	0,7118	
4	88,5—90,7	4,3	1,4140	0,7131	
5	90,8—91,5	10,7	1,4130	0,7114	
6	91,5—91,9	9,9	1,4111	0,7110	
7	92,0—93,7	2,9	1,4161	0,7165	
ост.	—	3,6	1,4138	0,7110	

Фракция 1 представляет диаллил, фракция 3 близка к гексен фракция 5, судя по непредельности, содержит значительное количе диена. Дополнительной разгонкой на колонке из этой фракции была вы лена узкая фракция с т. кип. 65,3 — 65,4°, n_D^{20} 1,4081, d_4^{20} 0,6

По всем показателям эта фракция близка к гексадиену 1,4.

Гидрирование 2-метилгексадиена-1,5 в прис ствии палладиевой черни. Взято для гидрирования 43,

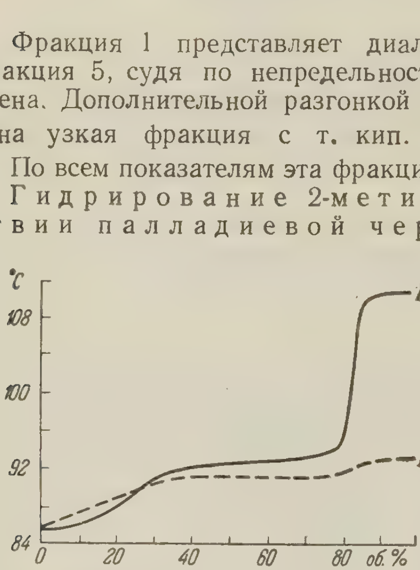


Рис. 2. Кривые разгонок продуктов гидрирования: I—2-метилгексадиена-1,5, II—2-метилгексадиена-2,5

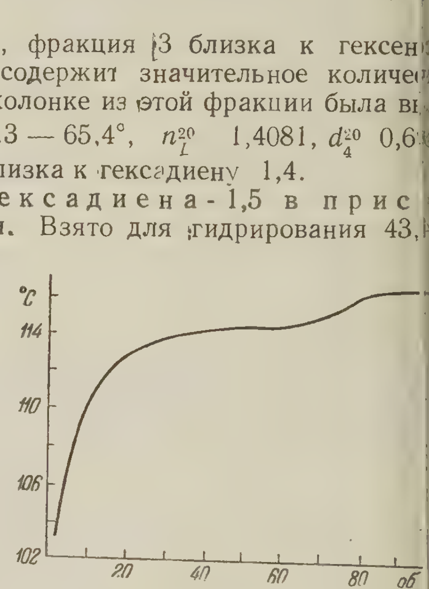


Рис. 3. Кривая разгонки продукто гидрирования 2,5 диметилгексадиена-

диена; получено 41,9 г продуктов гидрирования. Кривая разгонки да на рис. 2; характеристики фракций в табл. 4.

Сравнение свойств полученных фракций со свойствами возможных пр дуктов реакции (табл. 2) показывает, что реакционная смесь очень сложн и с полной достоверностью можно судить только о том, что в смеси отсут вует диен с сопряженной системой двойных связей 2-метилгексадиен-2

Гидрирование 2-метилгексадиена-2,5 в прису ствии палладиевой черни. Взято для гидрирования 14,2

Таблица 5

№№ фр.	Т. кип., °C при 760 мм	Количество, г	n_D^{20}	d_4^{20}	Непредельность, %
1	85,8—86,2	1,1	1,3990	0,6927	102
2	86,3—88,1	1,5	1,4012	0,6951	108
3	88,2—91,0	1,5	1,4085	0,7038	131
4	91,1—93,0	5,7	1,4188	0,7174	178
5	93,7—105	1,4	1,4167	0,7174	—
6	105—111	1,9	1,4638	0,7465	—

Таблица 6

№№ фр.	Т. кип., °C при 760 мм	Количество, г	n_D^{20}	d_4^{20}	Непредель-
1	103,0—112,1	3,6	1,4079	0,7101	100
2	112,2—113,9	4,6	1,4145	0,7193	108
3	113,9—114,4	6,5	1,4185	0,7237	124
4	114,4—115,0	3,6	1,4230	0,7305	153
5	115,0—116,5	4,4	1,4311	0,7404	188
6	116,5	2,4	1,4360	0,7444	189

ена; получено после гидрирования 13,5 г углеводородов. Кривая разгонки иведена на рис. 2, характеристики фракций в табл. 5.

Фракция 6 содержит диен с сопряженной системой двойных связей 2-метилгексадиен-2,4 (табл. 2), содержание которого в продуктах реакции составляет примерно 15%.

Гидрирование 2,5-диметилгексадиена-1,5 в присутствии палладиевой черни. Взято для гидрирования ,4 г диена; получено 26,5 г продуктов гидрирования. Кривая разгонки на на рис. 3; характеристики фракций в табл. 6.

Фракции 5 и 6 содержат, по-видимому, 2,5-диметилгексадиен-1,4 (табл. 2).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алекнян, Х. Я. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 36. [2] И. В. Гостунская, Н. Б. Добросердова, Б. А. Казанский, ЖОХ, **27**, 2393 (1957). Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Я. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1102. [4] Р. Я. Левина, ЖОХ, 1092 (1936). [5] F. D. Rossini, S. P. Kenneth, Selected Values of Physical and ermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953. M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y., 1943.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИ

Р. КОМЕРС и В. БАЖАНТ

АНАЛИЗ СМЕСИ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БЕНЗОЛДИКАРБОНОВЫ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 1 IV 1959)

Бензолдикарбоновые кислоты (фталевая, изофталевая и терефталева как промежуточные продукты получения некоторых пластмасс, приобрел за последнее время большое значение; в частности, это касается терефтал вой кислоты, служащей для производства искусственных волокон полиэфи ного типа. Решающим фактором для хорошего качества волокон являетс возможно высокая чистота терефталевой кислоты или же ее диметилово эфира — исходного продукта для производства полиэтилентерефталата.

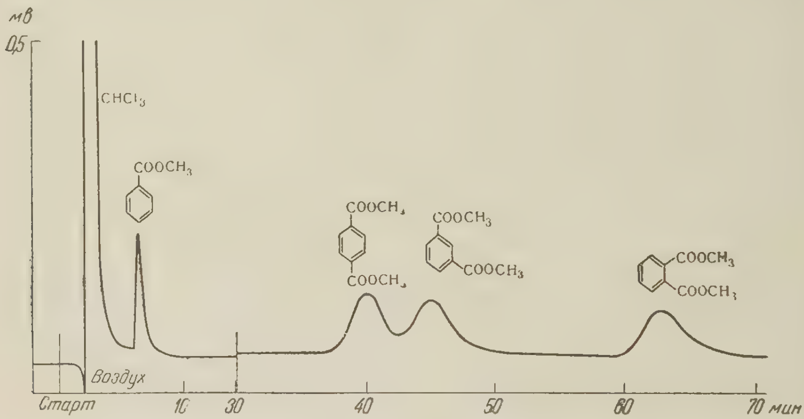


Рис. 1. Хроматограмма смеси метилового эфира бензойной кислоты и диметиловых эфиров бензолдикарбоновых кислот в колонне (длина 4,80 м) с эритритом в качестве стационарной фазы, при температуре 165° С

Описанные в литературе ([1-6]) способы определения чистоты терефталево кислоты, ее изомеров и их производных, с одной стороны, очень трудоемк и не отличаются значительной точностью, а с другой — не позволяют осу ществить одновременное определение всех трех изомеров. Весовым методо разделяли смесь терефталевой и изофталевой кислот на основании различ ной растворимости их таллиевых солей ([1]). При помощи хроматографии н силикагеле ([2], [3]) и на бумаге ([4]) отделяют фталевую кислоту от смеси изофта левой и терефталевой кислот, причем эта смесь остается неразделенно Михель и Швеппе ([5]) превращают смесь изомерных бензолдикарбоновы кислот в гидроксамовые кислоты, которые затем хроматографируют на бу маге. Однако полученные значения R_f, соответствующие изофталевой и тер фталевой кислотам, очень близки друг к другу, причем и метод примени только в ограниченной степени. Поскольку хроматографией на бумаге удается достичь распределения изофталевой и терефталевой кислот, Франц (

исал нитрование их смеси с последующим распределением полученных итропроизводных на бумаге. Помехой здесь является присутствие фталевой ислоты (ее 3- и 4-нитропроизводных).

Нами было установлено, что при применении хроматографии в системе з — жидкость ([7]) на некоторых стационарных фазах, содержаших окси-уппы, можно достичь требуемого распределения на основании различной социации отдельных изомерных мелловых эфиров со стационарной фай. Присутствие эфира бензойной ислоты не оказывает на результаты роматографического анализа никаого влияния, потому что его элюцинная характеристика другого порядa, чем характеристики эфиров вышеазванных дикарбоновых кислот.

Таблица 1

Хроматографический спектр смеси метилового эфира бензойной кислоты и диметиловых эфиров бензолдикарбоновых кислот

Вещество	Т. кип., °C	Относительный элюционный объем
Метиловый эфир бензойной кислоты	198	0,10
Диметиловый эфир фталевой кислоты	264	1,42
Диметиловый эфир изофталевой кислоты*	269	1,00
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	274	0,88

* V_g^0 диметилового эфира изофталевой кислоты =85.

Для работы нами использовался рибор фирмы Griffin and George (Лонон) в обычной схеме с проточным плаиновым детектором, основанным на еплопроводности, и с самопишущим илливольтметром (0 — 1 мв). Газомосителем служил азот. Рабочая темература была 165°, в качестве насади колонны применялся пористый маериал «pórovina» ([8]) с размером зерен 20 — 0,30 мм, пропитанный 10,8% ритрита. Характеристические элюионные данные были определены с рименением колонны с насадкой, содержавшей 18,65 г активного вещества; анные были выдержаны в виде отношений к диметилизофталату. Для иметилизофталата был рассчитан удельный элюционный объем V_g^0. Результаы приведены в табл. 1. Ход хроматографического анализа представлен а рис. 1.

Отделение органической технологии
Химического института
Чехословацкой Академии наук
Прага

Поступило
27 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. Bryce-Smith, Chem. and Ind., **1953**, 244. [2] R. Turriziani, . Giovani, Ricerca Sci., **24**, 2099 (1954). [3] V. R. Mohan Rac, J. Sci. and Inustr. Res., **14B**, 161 (1955). [4] A. Long, J. R. Quayle, R. J. Stedman, . Chem. Soc., **1951**, 2197. [5] F. Micheel, H. Schweppe, Angew. Chemie, **6**, 137 (1954). [6] J. Franc, Chem. Listy, **51**, 2041 (1957). Coll. Czechoslov. Chem. ommuns, **23**, 655 (1958). [7] A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 1952). [8] Чехосл. пат. № PV — 6264/58 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Т. М. ФРУНЗЕ,
В. В. КУРАШЕВ и А. Ю. АЛЫБИНА *

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

Как ранее было показано одним из нас в ряде исследований (1), равнов ная поликонденсация, протекающая при взаимодействии диамина с дика боновыми кислотами или последних с гликолями, отличается рядом особе ностей.

Одной из важнейших особенностей равновесной поликонденсации я ляется обратимый характер как основной реакции синтеза полимера:

$$x\,HOOC\,(CH_2)_4\,COOH + x\,H_2N\,(CH_2)_6\,NH_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows HO\,[-CO\,(CH_2)_4\,CO\,NH\,(CH_2)_6\,NH-]_x\,H + (2x-1)\,H_2O,$$

так и тех сопутствующих превращений — обменных реакций,— котор происходят одновременно (2). Эти реакции протекают между растущими м лекулами полиамида за счет их концевых групп и амидных связей в макр молекуле (3). Такие обменные реакции — по большей части деструктивно характера — обусловливают определенное, довольно узкое, распределен по молекулярным весам у образующегося полимера (4).

Наличие обменных реакций приводит к тому, что в равновесной пол конденсации устанавливается система реакций, обозначаемая как «полико денсационное равновесие» (5). Как следствие этого равновесия имеет мес большое влияние, оказываемое избытком одного из исходных компонент на молекулярный вес получаемого продукта (6), как это показано на рис. Точно так же влияют добавки монофункциональных веществ, снижая мол кулярный вес получаемого полимера.

Данное исследование было нами предпринято с целью выяснить, к изменяются эти зависимости в том случае, если поликонденсация пров дится как неравновесный процесс. Примером такого рода реакции мож служить взаимодействие дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диам нами

$$x\,ClCO\,(CH_2)_4\,COCl + x\,NH_2\,(CH_2)_6\,NH_2 \rightarrow [-CO\,(CH_2)_4\,CONH\,(CH_2)_6\,NH-]_x + 2x\,HC$$

Если эту реакцию проводить на границе двух фаз, применяя исходнь реагенты в растворах двух несмешивающихся жидкостей (7), то она прот кает очень быстро и при низких температурах, т. е. в условиях, когда н имеют места никакие обменные превращения.

Нами была исследована реакция между гексаметилендиамином и хло ангидридом адипиновой кислоты. Для реакции применялись: водны раствор гексаметилендиамина, к которому добавлялось необходимое кол чество щелочи, и бензольный раствор хлорангидрида адипиновой кислоть

Предварительно было выяснено влияние концентрации исходных в ществ на выход и величину молекулярного веса образующихся полимеро Как показано на рис. 1, оптимальной концентрацией, приводящей к получ нию наиболее высокомолекулярных продуктов с наибольшим выходом

---

* В экспериментальной работе принимал участие П. А. Алиевский.

** В статье приведена лишь часть полученных результатов. Более полное описани работы будет дано в подробной статье в другом месте.

залась концентрация 0,15 мол/л раствора. Поэтому все дальнейшие ...ты проводились при этой концентрации, причем оба исходных реагента ...менялись в виде растворов одинаковой концентрации.

Для выяснения вопроса о влиянии соотношения исходных веществ на ...екулярный вес образующихся полимеров нами был поставлен ряд опы..., в которых либо одно, либо другое исходное вещество брали в избытке. ...быток исходных веществ в обоих случаях доходил до 100 мол.%.

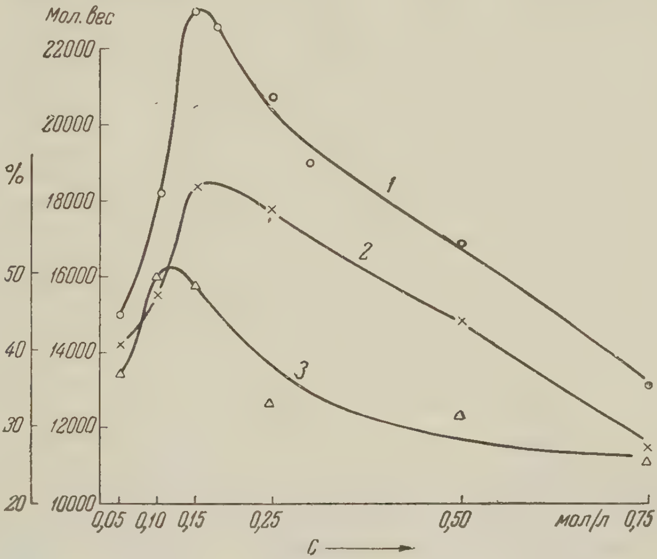


Рис. 1. Изменение молекулярного веса (*1*, *2*) и выхода (*3*) полиамида в зависимости от исходных концентраций реагирующих веществ: *1* — при вытяжке полиамида из раствора; *2* — при перемешивании исходных растворов; *3* — изменение выхода полиамида при перемешивании

Однако, несмотря на наличие таких больших избытков того или другого ...ходного реагента, полученные полиамиды имеют практически одинако...е молекулярные веса. Колебания величин молекулярных весов лежат ...пределах ошибки опыта, как это можно видеть из табл. 1.

Таблица 1

Количество избыточного компонента, мол. %	При избытке гексаметилендиамина			При избытке хлорангидрида адипиновой кислоты		
	уд. вязкость 0,5% растворов в трикрезоле при 20°С	мол. вес	выход, % от теории	уд. вязкость 0,5% растворов в трикрезоле при 20°С	мол. вес	выход, % от теории
0	0,53	14300	32	0,53	14300	32
5	0,55	14700	30	0,58	15400	39
10	0,53	14300	25	0,54	14500	22
25	0,49	13400	16	0,53	14300	33
50	0,55	14800	35	0,49	13400	33
100	0,52	14100	28	0,57	15400	22

Примечание. Реакция проводилась при перемешивании 0,15 *М* растворов исходных реагентов в течение 10 мин. при скорости мешалки около 1000 оборотов в минуту.

Следовательно, практически изменение соотношений исходных веществ ... оказывает никакого влияния на молекулярный вес образующихся поли...идов. Эту особенность реакции неравновесной поликонденсации интересно ...поставить с тем, что в равновесной поликонденсации при реакции самих

дикарбоновых кислот с диаминами наблюдается зависимость, показан на рис. 2, где отчетливо видно большое влияние избытка одного из исходн веществ. Для сравнения на этом же рисунке показаны данные, получен нами для неравновесной поликонденсации.

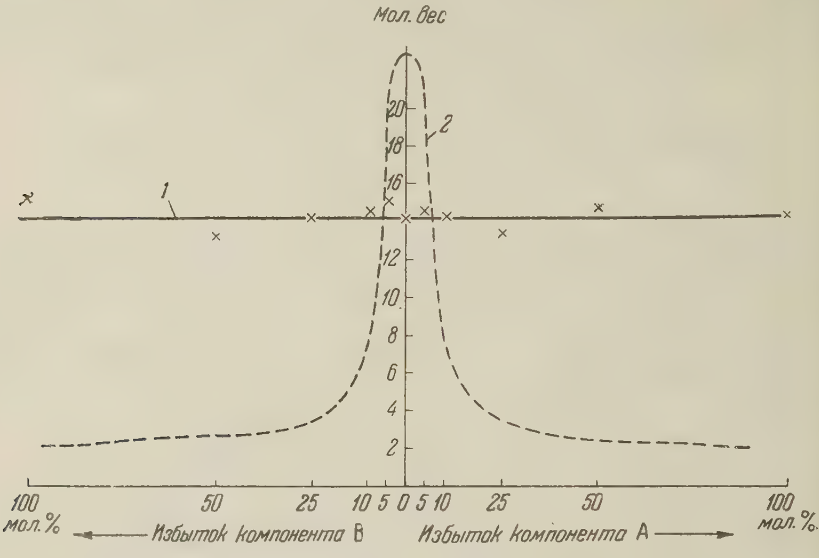


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полиамида от избытка исходных компонентов: *1* — в неравновесной поликонденсации в зависимости от избытка гексаметилендиамина (А) и хлорангидрида адипиновой кислоты (В); *2* — в равновесной поликонденсации в зависимости от избытка гексаметилендиамина (А) и адипиновой кислоты (В).

В этом случае фактором, приводящим к прекращению реакции и останс ке роста цепи, является образование полиамидной пленки на границе ра дела двух фаз. Исходные реаге ты не могут диффундировать ч рез образовавшуюся пленку, поэтому реакция останавливае ся задолго до полного исчерп ния исходных веществ. Следов тельно, влияние избытка то или иного компонента не име значения. Иное положение м имеем в случае равновесной п ликонденсации, где реакция пр текает в гомогенном расплаве благодаря этому взятые в реак цию исходные вещества успева ют полностью прореагировать.

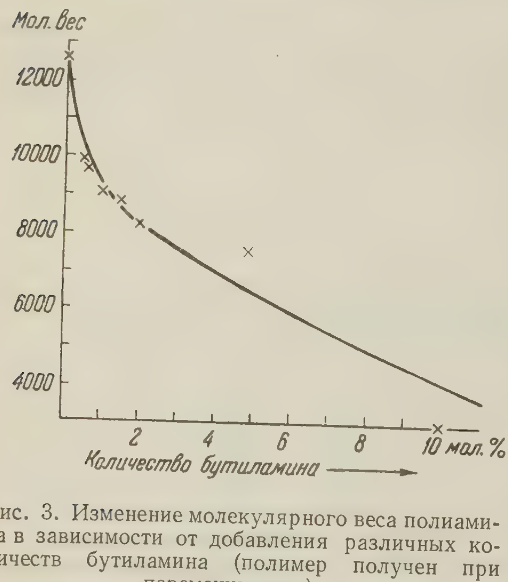


Рис. 3. Изменение молекулярного веса полиамида в зависимости от добавления различных количеств бутиламина (полимер получен при перемешивании)

В связи с полученными ре зультатами было интересно по смотреть, какое влияние в не равновесной поликонденсаци на молекулярный вес будет ока зывать добавка монофункцио нальных веществ той же хими ческой природы, что и исходны вещества основной реакции. С этой целью нами было исследовано влияни добавки хлорангидрида масляной кислоты в бензольный раствор исходно го хлорангидрида.

Как видно из этого рисунка, добавка хлорангидрида масляной кислоты риводит к значительному снижению молекулярного веса образующегося олиамида. Для того, чтобы убедиться в надежности этого результата и исючить влияние случайности, мы провели реакцию с добавкой *н*-бутилина к водному раствору гексаметилендиамина. При этом также обнаружиось значительное влияние добави на молекулярный вес полиами (ср. рис. 3 и 4). С увеличеием количества *н*-бутиламина моекулярный вес получаемого полиида снижается.

Такое отличие в поведении моофункциональных и бифункциоальных веществ в этой реакции ожно объяснить только исходя из ого механизма роста цепи, котоый имеет место в этом случае.

Наличие избытка одного из исодных веществ не приводит к поере реакционной способности коневых групп образующегося полиера, как это показано ниже:

$$\ldots\text{—NH}(CH_2)_6NH_2 + ClCO(CH_2)_4COCl \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots\text{—NH}(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4COCl + HCl,$$
$$\ldots\text{—CO}(CH_2)_4COCl + NH_2(CH_2)_6NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots\text{—CO}(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH_2 + HCl$$

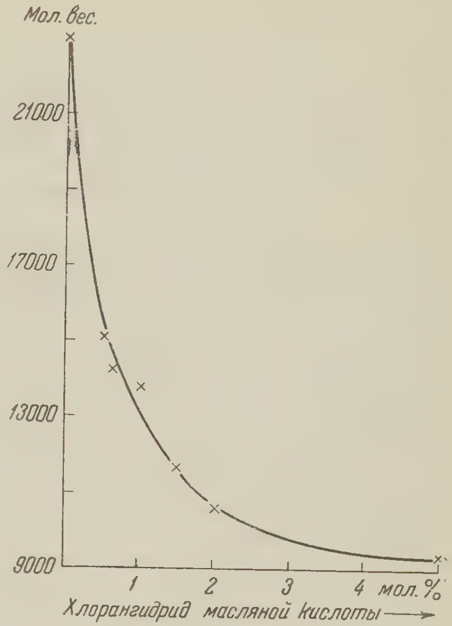


Рис. 4. Изменение молекулярного веса полиамида в зависимости от добавления различных количеств хлорангидрида масляной кислоты (полимер получен при вытяжке из раствора)

Поэтому концевые группы не теяют способности реагировать с другим исходным веществом и, таим образом, цепь растет дальше, о тех пор, пока рост ее не пректится под влиянием других факторов. В случае добавок монофункциональных веществ, они закрывают реакционноспособные концевые группы, как показано ниже:

$$\ldots\text{—NH}(CH_2)_6NH_2 + RCOCl \rightarrow \ldots\text{—NH}(CH_2)_6NHCOR + HCl,$$
$$\ldots\text{—CO}(CH_2)_4COCl + RNH_2 \rightarrow \ldots\text{—CO}(CH_2)_4CONHR + HCl.$$

Таким образом полимер, у которого с обеих сторон будут такие нереакционноспособные группы, теряет способность к дальнейшему росту. При том снижение молекулярного веса находится в прямой зависимости от количества добавленного монофункционального вещества.

Эти результаты указывают на существенное различие в реакциях равновесной и неравновесной поликонденсации. В обоих этих случаях влияние збытка исходных веществ сказывается по-разному, в то время как влияние обавок монофункционального вещества действует одинаково, снижая моекулярный вес.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Коршак, Усп. хим., **21**, 121 (1952). [2] С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, ЖОХ, **13**, 988 (1944). [3] В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН, **59**, 09 (1948). [4] В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 12; С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ДАН, **57**, 57 (1947). [5] С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Изв. Н СССР, ОХН, **1948**, 647. [6] В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН, **48**, 6 (1945); В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 185. Англ. пат. 737 184 (1955); РЖХим., **1957**, № 18, 354; Chem. Eng. News, **36**, № 37, 2 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИ

К. М. МУРАВЬЕВА и М. Н. ЩУКИНА

СИНТЕЗ И ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ТИАЗОЛИНИМИНА

(*Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 24 II 1959*)

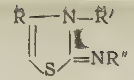
При конденсации тиомочевины или ее замещенных с α-галоидокарбонил ными соединениями образуются производные 2-аминотиазола, или тиазоли имина.

На примере конденсации замещенных 2-меркаптоимидазолов с α-гал идокетонами было показано, что образование имидазо-(2,1-b)-тиазол протекает через промежуточную стадию S-β-карбонильных соединений [1,2]

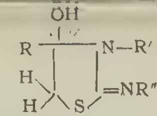
В настоящей работе мы изучили конденсацию α-галоидокетонов с си метричными диарил- и арил-ацилтиомочевинами, а также исследовали о наруженные нами перегруппировки полученных циклических соединени

Нами было подтверждено, что ход реакции зависит от присутствия в реа ционной среде ионов водорода. Если образующийся галоидоводород связы вать триэтиламином, то получаются производные 4-окситиазолидина, к торые при растворении их в водной или спиртовой соляной кислоте отще ляют воду. Промежуточные оксисоединения нестойки, в особенности в те случаях, когда они получены из диарилтиомочевин. Например, пр конденсации хлорацетона с тиокарбанилидом в растворе хлористого мети лена в присутствии триэтиламина при комнатной температуре получен соединение, элементарный анализ, определение гидроксила и и.-к. спект которого показывают, что оно является 2-фенилимино-3-фенил-4-метил 4 окситиазолидином (табл. 1, Ia). Это вещество при нагревании теряе воду и превращается в 2-фенилимино-3-фенил-4-метилтиазолин (I), полу чаемый из хлорацетона и тиокарбанилида [3] в спиртовом растворе бе добавки основания. Смешанная проба (I) и (Ia) дает депрессию температур плавления только в заплавленном капилляре. При конденсации симметрич ной дитолил- и дифенетидилтиомочевины с хлорацетоном не удалось полу чить промежуточных оксисоединений, а были получены непосредственн 2-толилимино-3-толил-4-метилтиазолин (II) и 2-*n*-этоксифенилимино-3-*n*-эт оксифенил-4-метилтиазолин (III), которые образуются и при конденсаци компонентов без связывания хлористого водорода основанием.

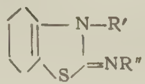
Более прочными оказались промежуточные вещества, полученные пр конденсации α-галоидокетонов с N-арил-N′-ацилтиомочевинами. На ряд примеров было показано, что 4-окситиазолидиновые соединения получаютс в присутствии триэтиламина как в растворе хлористого метилена при ком натной температуре, так и в растворе спирта при нагревании. Пр действии соляной кислоты на холоду или при нагревании со спиртовы раствором хлористого водорода они отщепляют воду, переходя в соответ ствующие тиазолиновые соединения, в большинстве случаев резко отличаю щиеся по температуре плавления. Нами были получены из хлорацетона бензоилфенилтиомочевины 2-бензоилимино-3-фенил-4-метил-4-окситиазоли дин (IVa) и 2-бензоилимино-3-фенил-4-метилтиазолин (IV), из хлорацетона фенил-*n*-нитробензоилтиомочевины 2-(*n*-нитробензоилимино)-3-фенил-4-м тил-4-окситиазолидин (Va) и 2-(*n*-нитробензоилимино)-3-фенил-4-метилти золин (V), и аналогичные пары веществ (VI и VIa) из хлорацетона и фени ацетилтиомочевины; из α-хлорциклогексанона и фенилацетилтиомо



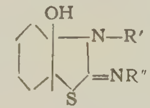
№№	R	R′	R″	Т. пл. в °C	Вычислено в %				Найдено в %			
					C	H	N	S	C	H	N	S
I	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	138—139	72,4	5,28	10,52	12,02				
II	CH_3	*n*-$CH_3C_6H_4$	*n*-$CH_3C_6H_4$	111—113	73,8	6,31	9,55	10,89	73,33	6,00	9,37	11,04
III	CH_3	*n*-$C_2H_5O—C_6H_4$	*n*-$C_2H_5OC_6H_4$	162—163	68,00	6,28	7,93	9,08	67,80	6,13	7,82	9,01
IV	CH_3	C_6H_5	COC_6H_5	156—158	69,37	4,8	9,5	10,89	69,24	4,85	9,48	10,70
V	CH_3	C_6H_5	$COC_6H_4NO_2$-*n*	184—185	60,16	3,86	12,38	9,45	60,14	3,84	12,38	9,67
VI	CH_3	C_6H_5	$COCH_3$	182—183								
VII	C_6H_5	C_6H_5	COC_6H_5	203—204	74,13	4,52	7,86	8,99	74,10	4,55	7,77	9,10



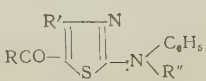
№№	Т. пл. в °C	Вычислено в %					Найдено в %				
		C	H	N	S	OH	C	H	N	S	OH
Ia	137—138	67,7	5,65	9,92	11,26	5,65	67,81	5,63	10,15	10,97	5,32
IVa	158—160	65,34	5,16	8,97	10,26	5,44	65,86	5,37	8,88	9,93	5,75
Va	160—162	57,1	4,23	11,76	8,97	4,06	57,33	4,28	11,58	9,14	4,46
VIa	132,5—133,5	57,58	5,64	11,19	12,81	6,8	57,51	5,71	11,30	12,99	8,34
VIIa	155,5—156,5	70,55	4,84	7,48	8,56	4,54	70,30	4,67	7,74	8,53	3,58



№№	R′	R″	Т. пл. в °C	Вычислено в %				Найдено в %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
IX	C_6H_5	COC_6H_5	204—205	71,85	5,42	8,38	9,59	72,12	5,38	8,30	9,40
X	C_6H_5	$COC_6H_4NO_2$-*n*	167,5—169	63,31	4,51	11,08	8,45	63,36	4,62	11,00	8,55
XI	C_6H_5	$COCH_3$	144,5—145,5	66,68	5,92	10,29	11,77	66,71	6,11	10,20	11,57
XII	C_6H_5	H	117—118	67,76	6,13	12,17	13,92	67,88	6,23	12,06	



№№	Т. пл. в °C	Вычислено в %					Найдено в %				
		C	H	N	S	OH	C	H	N	S	OH
XIa	158—159	62,05	6,25	9,65	11,04	5,86	62,16	6,37	9,52		11,45



№№	R	R′	R″	Т. пл. в °C	Вычислено в %				Найдено в %			
					C	H	N	S	C	H	N	S
XIII	C_6H_5	C_6H_5	$COCH_3$	197,5—198,5	72,6	4,53	7,05	8,07	72,84	4,67	7,01	7,99
XIV	C_6H_5	C_6H_5	H	196,5—197,5	74,13	4,52	7,86	8,99	74,07	4,41	7,83	8,77
XV	CH_3	CH_3	$COCH_3$	174—175	61,50	5,20	10,22	11,65	61,61	5,20	10,27	11,80
XVI	CH_3	CH_3	H	152—153	62,04	5,206	12,06	13,80	62,06	5,15	12,13	13,61

чевины — 2-ацетилимино-3-фенил-4-окси-4,5-циклотетраметилентиазоли[...] (XIa) и 2-ацетилимино-3-фенил-4,5-циклотетраметилентиазолин-4 (X[...] из ω-бромацетофенона и фенилбензоилтиомочевины — 2-бензоилимино-3[...] дифенил-4-окситиазолидин (VIIa) и 2-бензоилимино-3,4-дифенилтиазоли[...] (VII). Во всех случаях наличие оксигруппы в тиазолидиновом соединен[...] доказано и.-к. спектрами, а также прямым определением оксигруппы [...] Церевитинову. При этом 4-окситиазолидиновое соединение (XIa) дало [...] моля метана, что соответствует поведению спиртов, имеющих водород [...] третичном α-углеродном атоме. При конденсации α-хлорциклогексан[...] с фенилбензоилтиомочевиной в растворе хлористого метилена в присутст[...] триэтиламина была получена смесь оксисоединения с соответствующим т[...] золином (IX). При перекристаллизации и еще быстрее при действии солян[...] кислоты происходило отщепление воды и образование (IX) 2-бензоилими[...] 3-фенил-4,5-циклотетраметилентиазолина. При реакции фенил-*n*-нитроб[...] зоилтиомочевины с α-хлорциклогексаноном промежуточного соединен[...] также не удалось выделить. Нестойкость 4-оксисоединений в этих случа[...] можно объяснить конформацией ядра циклогексана, обусловливающей п[...] ближение водорода и гидроксила к транс-положению. Подобное явлен[...] наблюдал Стивенс для 4,5-циклотетраметилентиазолинонов-2 ([4]).

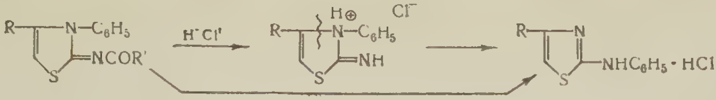
Полученные нами ацилиминотиазолины (IV, V, VI) при кратковременн[...] нагревании в течение нескольких минут с соляной кислотой омыляютс[...] 2-имино-3-фенил-4-метилтиазолин-4 (т. пл. 85 — 86°, ацетильное про[...] водное т. пл. 182 —183°), описанный Бейером ([5]). Если этот имин ки[...] тить с 20% соляной кислотой в течение нескольких часов (или кипяти[...] IV, V, VI), то происходит перегруппировка с образованием 2-фениламин[...] 4-метилтиазола. Последний был идентифицирован нами с полученным [...] Трауманну ([6]) из хлорацетона и фенилтиомочевины. Соединение VII бы[...] омылено в 2-имино-3,4-дифенилтиазолин-4, полученный Бейером из ω-р[...] данацетофенона и солянокислого анилина ([5]). Этот имин при длительн[...] кипячении с соляной кислотой перегруппировывается в 2-фениламин[...] 4-фенилтиазол, идентифицированный нами с описанным в литературе ([5,7]).

При нагревании ω-бромацетофенона и фенилацетилтиомочевины в абс[...] лютном спиртовом растворе нами был получен 2-ацетилимино-3,4-дифени[...] тиазолин-4 (VIII). Это соединение описано Бейером и омыляется в 2-имин[...] 3,4-дифенилтиазолин-4. Однако в присутствии триэтиламина ω-бромацет[...] фенон и фенилацетилтиомочевина образуют оксисоединение IVa, получе[...] ное в тех же условиях из хлорацетона и фенилбензоилтиомочевины. Таки[...] образом, в ходе реакции бензоил как бы переходит от метиленовой групп[...] к азоту тиомочевинного остатка, а ацетил от этого атома азота к метилен[...] вой группе.

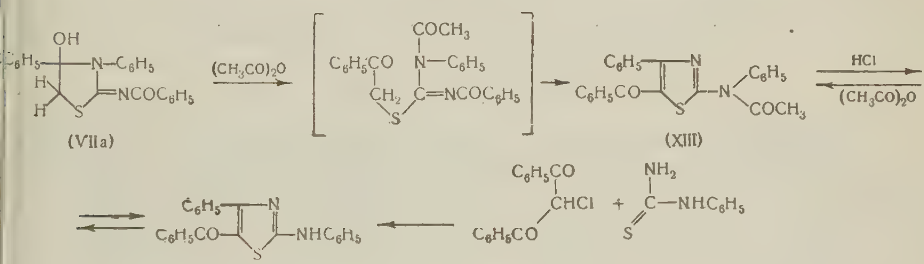
Соединение (IX), 2-*n*-нитробензоил-3-фенил-4,5,6,7-тетрагидробензтиаз[...] лин (X) и 2-ацетилимино-3-фенил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолин (XI) пр[...] нагревании с 20% соляной кислотой омыляются до 2-имино-3-фенил-4, 5, 6, [...] тетрагидробензтиазолина (XII). При многодневном кипячении с 20% сол[...] ной кислотой происходит превращение этого вещества в 2-фениламин[...] 4,5,6,7-тетрагидробензтиазол (получен индийскими авторами конденсацие[...] циклогексанона с фенилтиомочевиной в присутствии йода ([8])). Интересно о[...] метить, что при попытке получения этого вещества конденсацией α-хлор[...] циклогексанона с фенилтиомочевиной был получен (XII).

Описанные превращения мы считаем возможным объяснить следующи[...] образом: замещенные тиомочевины в своей изоформе вступают в реакци[...] с α-галоидокетонами, образуя S-β-кетозамещенные изотиомочевины, быстр[...] подвергающиеся дальнейшим превращениям. Карбонильный кислород от[...] тягивает протон от аминофенильного остатка, в результате чего и устанав[...] ливается N — C связь с образованием 4-окситиазолидиновых соединений[...] которые легко отщепляют воду. Перегруппировку 2-имино-3,4-замещенны[...] тиазолина при кипячении с соляной кислотой можно объяснить присоеди[...] нением протона к азоту кольца, разрывом 3,4-связи и поляризацией вслед[...]

ие этого молекулы с последующим замыканием цикла по азоту имино-ппы с образованием 2-фениламино-4-замещенных тиазолов.



Для 4-окситиазолидиновых соединений мы пытались провести ацети-рование оксигруппы с помощью хлористого ацетила или уксусного ан-рида. Однако при этом O-ацетилирования не происходит, а имеет место бо отщепление воды, как в случае (IVa), (Va), и образование (IV), (V), бо перегруппировка, связанная с разрывом 3,4 связи. Так (VIIa) при гревании с уксусным ангидридом образует 2-(N-фенил-N-ацетил)-амино-4-нил-5-бензоилтиазол (XIII), в котором с помощью и.-к. спектра показано личие кетогруппы. Это вещество омыляется 20% соляной кислотой с об-зованием 2-фениламино-4-фенил-5-бензоилтиазола (XIV), строение кото-го доказано нами синтезом из дибензоилхлорметана и фенилтиомоче-ны. (XIV) ацетилируется уксусным ангидридом в (XIII). Анало-ные превращения происходят с (VIa), который при действии уксусного гидрида образует не только (VI), отщепляя молекулу воды, но и 2-(N-фе-л-N-ацетил)-амино-4-метил-5-ацетилтиазол (XV). Последний был омы-і до 2-фениламино-4-метил-5-ацетилтиазола (XVI). Строение (XVI) казано синтезом из диацетилхлорметана и фенилтиомочевины. Это же



(VIIa) (XIII) (XIV)

щество (XVI) было получено из фенилацетилтиомочевины и хлорацетона спирте в присутствии триэтиламина. Эти превращения можно объ-нить следующим образом. При действии уксусного ангидрида на (VIIa), Ia), происходит размыкание тиазолидинового кольца по 3,4-связи с об-зованием S-β-кетопроизводных изотиомочевины и ацетилирование вторич-й аминогруппы. В этих кетосоединениях атомы водорода метиленовой уппы обладают большой подвижностью и вступают во взаимодействие карбонилом ацильного остатка при иминогруппе, образуя (XIII), (XV).

Исследованные реакции показывают, что конденсация α-галоидокетонов N-фенил-N'-ацилтиомочевинами протекает через стадию 4-окситиазоли-новых производных и что эти соединения, так же как и 2-иминотиазоли-і-4, очень лабильны и способны к перегруппировкам, связанным с раскры-ем гетероцикла.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
19 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. М. Кочергин, М. Н. Щукина, ЖОХ, 26, 458 (1956). [2] П. М. Ко-ргин, М. Н. Щукина, ЖОХ, 26, 2905 (1956). [3] V. Traumann, Lieb. n., 249, 51 (1888); Br. Pawlewski, Ber., 21, 403 (1888). [4] G. de Stevens, F. Hopkinson et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 2201 (1958). [5] H. Beyer, Ruhlig, Chem. Ber., 89, 111 (1956). [6] V. Traumann, Lieb. Ann., 249, 47 (1888). [7] A. Eberly, F. B. Dains, Chem. Zbl., 1, 4626 (1938); Univ. Kansas Sci. Bull., 45 (1936). [8] G. N. Mohapatra, M. K. Rout, Chem. Abstr., 49, 12446c (1955); Sci. Ind. Res., 13B, 407 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИ

А. А. ПЕТРОВ и В. А. КОРМЕР

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ЛИТИЙДИЭТИЛ- И ЛИТИИДИБУТИЛАМИДО К ВИНИЛАЦЕТИЛЕНУ И ВИНИЛАЛКИЛАЦЕТИЛЕНАМ

(*Представлено академиком Б. А. Арбузовым 4 III 1959*)

По взаимодействию винилацетиленовых углеводородов с аминами в ли ратуре имеются весьма малочисленные указания [1-3]. Исследовалось толь присоединение аммиака и некоторых аминов к винилацетилену, прич реакция проводилась при 100° и повышенном давлении [1] или на гетероге ном катализаторе при 250° [2]. В результате были получены алленовые ам ны (I) или продукты их изомеризации — ацетиленовые амины (II)

$$HC\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{R_2NH} CH_2=C=CHCH_2NR_2 \qquad (I)$$

$$CH_3-C\equiv C-CH_2NR_2 \qquad (II)$$

В данной работе показано, что аддукты аминов (диэтил- и дибутилам нов) к винилацетиленовым углеводородам (винилацетилен, винилмети и винилэтилацетилены) получаются путем обработки водой продуктов пр соединения к этим углеводородам литийдиалкиламидов. Последние реаг руют с винилацетиленами при комнатной температуре и обычном давлени В литературе эта реакция не описана.

В зависимости от природы винилацетиленового углеводорода и амин в результате реакции получаются различные продукты.

Винилацетилен образует амины (III) с конечной ацетиленовой групп ровкой (в случае диэтиламина — выход 20%) без каких-либо побочны процессов.

$$HC\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{R_2N-Li} HC\equiv C-CHLi-CH_2NR_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow HC\equiv C-CH_2-CH_2NR_2 \qquad (III)$$

Винилметилацетилен дает преимущественно димер (IV) с выходом ок ло 40% и полимеры (выход 25 — 30%). Амины образуются в очень неболь шом количестве (5%), причем имеют различное строение в зависимости о природы амида: в случае присоединения литийдиэтиламида образуется ами с конечной ацетиленовой группировкой (V), в случае литийдибутиламида - алленовый амин типа (VI).

$$CH_3-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow H-C\equiv C-CH=CH-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C\equiv CH \qquad (IV)$$

$$CH_3-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-NR_2 \qquad (V)$$

$$CH_3-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow R-CH=C=CH-CH_2-NR_2 \qquad (VI)$$

Винилэтилацетилен дает с литийдиалкиламидами алленовые амин типа (VI) с выходом 45—55%. Количество димера в этом случае не пр вышает 10%.

Строение аминов доказывалось, прежде всего, по их инфракрасным ектрам. В спектрах аминов, полученных из винилацетилена, винилметилацетилена и литийдиэтиламида, имелись только полосы конечной ацетиленовой группировки (3300 и 2123 $см^{-1}$) и отсутствовали полосы алленовой ,3-диеновой систем (рис. 1, *1* и *2*). В спектрах аминов, полученных из вилметилацетилена и дибутиламина, а также всех аминов из винилэтилетилена, имелись только полосы алленовой системы 1960 $см^{-1}$ (рис. 1, *3* и *4*). ины, полученные из винилацетилена, винилметилацетилена и диэтилина, оказались идентичными по константам соответственно с 1-диэтиламибутином-3 и 1-диэтиламинопентим-4, описанными в литературе (4). едует заметить, что изомерные ины типа $HC \equiv C—CH(NR_2)—R$, торые могли возникнуть при ином рядке присоединения литийдиалламидов к винилацетиленам, облают совершенно другими констанми (4).

Строение аминов, полученных из инилэтилацетилена, было подтвержено гидрированием их на коллоидом палладии до соответствующих алкилгексиламинов, которые для авнения получались другим метом. Изомерные амины типа $C_2H_5—H(NR_2)—C_3H_7$ имеют значительно олее низкие температуры кипения (5).

Димер винилметилацетилена при аталитическом гидрировании на коллоидном палладии присоединял 5 моекул H_2 с образованием 4-метилноана и, следовательно, имел открытую епь углеродных атомов. Обычным етодом (6) в нем были обнаружены ве конечных ацетиленовых связи.

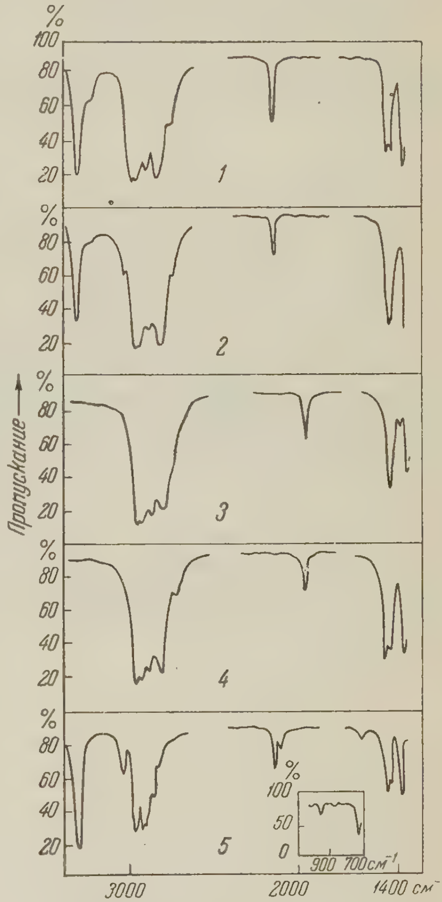


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропускания: *1* — 1-диэтиламинобутин-3, *2* — 1-диэтиламинопентин-4, *3* — 1-дибутиламинопентадиен-2,3, *4* — 1-диэтиламиногексадиен-2,3, *5* — 6-метилнонен-3-диин-1,8

В инфракрасном спектре димера рис. 1, *5*) были обнаружены две полоы, отвечающие конечным ацетиленоым связям, одна из которых (2100 $м^{-1}$) сопряжена с двойной. Сопряенной двойной связи соответствует олоса 1616 $см^{-1}$. Наличие поглощеия в области 964 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что двойная связь вхоит в группировку — CH = H —.

Все эти данные позволяют припиать димеру формулу 6-метилнонен-3-иина-1,8 (VI). Судя по спектральным анным (найдены частоты 969, 2092, 2127, 3024, 3290 $см^{-1}$), димер винилтилацетилена имеет аналогичное строение.

Наиболее вероятно, что димеры образуются в результате присоединения винилалкилацетиленам продуктов их металлирования с перемещением од влиянием литийдиалкиламидов кратных связей на конец цепи. Константы полученных веществ даны в табл. 1.

Таким образом, в результате данного исследования установлено, что лиийдиалкиламиды присоединяются к винилацетиленам подобно литийалилам — радикал вступает в 4 положение (7). В обоих случаях реакция роходит, вероятно, по радикальному механизму.

Таблица 1

Вещество	Т. кип., °С (20 мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найден.	MR вычис.
$HC \equiv C—CH_2—CH_2N(C_2H_5)_2$*	48	0,8031	1,4388	40,99	41,[illegible]
$HC \equiv C—CH_2—CH_2—CH_2N(C_2H_5)_2$**	60,5—61,5	0,7901	1,4378	46,24	45,[illegible]
$CH_3—CH=C=CH—CH_2N(C_4H_9)_2$	123—124	0,8119	1,4588	65,75	65,[illegible]
$C_2H_5—CH=C=CH—CH_2N(C_2H_5)_2$	85—86	0,8111	1,4554	51,30	51,[illegible]
$C_2H_5—CH=C=CH—CH_2N(C_4H_9)_2$	136—136,5	0,8150	1,4558	69,80	69,[illegible]
$HC \equiv C—CH=CH—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—C \equiv CH$	71—72	0,8346	1,4780	44,84	43,[illegible]

* Т. кип. 143—143,5°/765 мм, 85°/110 мм. Литературные данные ([4]): т. ки[п]. 139—142°/680 мм, 85°/110 мм, n_D^{18} 1,4390.

** Т. кип. 76°/40 мм. Литературные данные ([4]) : т. кип. 76°/40 мм, n_D^{20} 1,4380.

Экспериментальная часть

Литийдиалкиламиды приготовлялись действием соответствующих ам[и]нов (0,5 — 0,7 г-моля) на эфирные растворы литийметила или литийэтил[а] (0,5 — 0,6 г-моля) ([8]). При введении в эти растворы винилацетиленов[ых] углеводородов (0,25 г-моля) наблюдалась энергичная реакция с повышение[м] температуры. После стояния в течение 1 — 24 часов (в случае винилэти[л]ацетилена — 1 — 2 часа, в остальных — 12 — 24 часа) смесь обрабатыв[а]лась водой, сушилась над окисью алюминия и подвергалась разгонке, сн[а]чала при обычном давлении, затем в вакууме. Амины очищались от углев[о]дородов растворением в разбавленной соляной кислоте с последующим в[ы]саживанием щелочью. Аналитические данные для вновь полученных вещест[в] даны в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Найдено, % C	Найдено, % H	Найдено, % N	Вычислено, % C	Вычислено, % H	Вычислено, % N
$CH_3—CH=C=CH—CH_2N(C_4H_9)_2$	79,71 79,75	12,94 13,07	7,52	79,93	12,90	7,17
$C_2H_5—CH=C=CH—CH_2N(C_2H_5)_2$	78,23 78,41	12,46 12,53	8,99 9,50	78,36	12,46	9,14
$C_2H_5—CH=C=CH—CH_2N(C_4H_9)_2$	80,48 80,47	12,90 12,86	7,14 6,88	80,31	13,00	6,69
$HC \equiv C—CH=CH—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—C \equiv CH$*	90,91 90,83	9,12 9,12	— —	90,85	9,15	—

* Найдено: Мол. вес 131,3, 132,9; количество $—C \equiv CH$ 1,98, 1,97%.
Вычислено: Мол. вес 132,2; количество $—C \equiv CH$ 2,00%.

Гидрирование 1-диэтиламиногексадиена-2,3. При исчерпывающем гидрировании 3,1 г амина поглотилось 980 мл H_2 (757 мм, 18°) т. е. около 100% от теории. Из реакционной смеси выделен диэтилгексиламин (2,8 г) с т. кип. 179—180°/750 мм, 75,5—76,5°/20 мм, d_4^{20} 0,7688 n_D^{20} 1,4252. Тот же амин, полученный из диэтиламина и бромистого гексила, имел константы: т. кип. 179—180°/750 мм, d_4^{20} 0,7676, n_D^{20} 1,4242 Инфракрасные спектры обоих образцов амина не отличались между собой

Гидрирование 1-дибутиламиногексадиена-2,3. При исчерпывающем гидрировании 4,15 г амина поглотилось 978 мл H_2 (745,5 мм, 16°), т. е. около 100% от теории. Из реакционной смеси был выделен дибутилгексиламин (3,8 г) с т. кип. 129—130°/20 мм, d_4^{20} 0,7864, n_D^{20} 1,4360. Тот же амин, полученный из дибутиламина и бромистого гексила имел: т. кип. 129—130°/20 мм, d_4^{20} 0,7853, n_D^{20} 1,4350. Спектры обоих образцов амина также не отличались между собой.

Гидрирование димера винилметилацетилена. При исчерпывающем гидрировании 3,3 г димера поглотилось 2966 мл H_2 (766,3 мм, ?°), что отвечает 98% от теории. Получено 2,9 г 4-метилнонана с т. кип. ?—165°/750 мм, 82—82,5°/50 мм, d_4^{20} 0,7350, n_D^{20} 1,4148. Эти константы весьма близки к приведенным в литературе для 4-метилнонана ([9]). Инфракрасные спектры углеводородов и заведомого 4-метилнонана не отличались между собой.

Поступило
28 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956); Амер. пат. 2647147; Chem. Abstr., 48, 7625 (1954). [2] A. W. Sloah, Амер. пат. 2419736; Chem. Abstr., 41, 4811 (1947). [3] Англ. пат. 516586; Chem. Abstr., 35, 6267 (1941). [4] Л. Б. Фишер, Усп. хим., 27, 589 (1958). [5] P. Bruylants, Bull. Soc. chim. Belg., 33, 477 (1924). [6] С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, 1957. [7] А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, 125, 1041 (1959). [8] H. Gilman, N. Crounse et al., J. Am. Chem. Soc., 67, 2106 (1945). [9] Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел. М.—Л., 1953.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

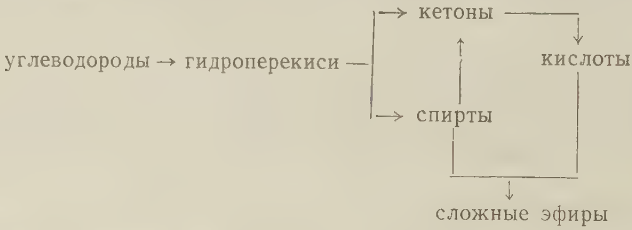
В. В. КАМЗОЛКИН, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ
и М. М. ПОТАРИН

О СИНТЕЗЕ ВЫСШИХ КЕТОНОВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При изучении процесса жидкофазного окисления парафиновых углев дородов нами было отмечено, что при температурах 120 — 160° в начальнс стадии окисления образование карбонильных соединений протекает со зн чительной скоростью, превышающей скорость образования спиртов и кисло

Руководствуясь представлениями о последовательности образовани кислородсодержащих соединений различных классов в процессе окислени углеводородов (см. схему) ([1,2]), можно было полагать, что в этом случае к тоны образуются главным образом непосредственно из гидроперекиси. Эт наблюдение послужило основанием для постановки исследования, имек щего целью выяснить возможность направленного синтеза высших кетонс методом жидкофазного окисления парафиновых углеводородов.

Схема образования кислородсодержащих соединений



Для решения поставленной задачи нами было изучено влияние услови проведения реакции (температура, содержание кислорода в окисляюще газе, продолжительность окисления), а также влияние некоторых добаво на скорость окисления и состав получающихся продуктов.

Окислению подвергалась фракция синтетических парафиновых углево дородов (гидрированных), выкипающая в пределах 105 — 130° при 1 мм рт. ст. и состоящая из углеводородов с числом углеродных атомов от 16 д 18. Данная фракция имела йодное число 2,3; d_4^{20} 0,7722 и n_D^{20} 1,4366

Используемая аппаратура и методики окисления и анализа описаны ра нее ([3]). Загрузка окисляемых углеводородов составляла 60 г в каждом опыте, а расход окисляющего газа равнялся 1000 л/кг·час для азотнокис лородных смесей и 200 л/кг·час при использовании кислорода.

Изучение влияния температуры (см. табл. 1) показало, что повышение температуры до 165° значительно увеличивает глубину превращения исход- ных углеводородов. Дальнейшее увеличение температуры до 185° практи- чески не сказывается на глубине превращения. Наибольший выход кето- нов наблюдается при температурах 120 — 140° (табл. 1). При окислении углеводородов азотнокислородной смесью, содержащей 3,5% кислорода, и кислородом сохраняются те же закономерности.

При изучении влияния концентрации кислорода в окисляющем газе было установлено, что увеличение содержания последнего с 3,5 до 21% при- водит к снижению доли кетонов в продуктах реакции (см. табл. 2). Одновре- менно с этим возрастает и степень превращения исходных углеводородов. Наибольший выход кетонов наблюдается при низком содержании кислорода

…кисляющей газовой смеси. Однако не исключена возможность нахожде… иных условий окисления, обеспечивающих получение кетонов с вы…им выходом. Так, например, снижение удельного расхода окисляющего

Таблица 1

…лияние температуры на состав продуктов окисления парафиновых углеводородов
(Окисление воздухом, продолжительность окисления 4 часа)

[illegible]	Анализ оксидата					Количество образовавшихся кислородсодержащих соединений			
	перекисное число	кислотное число	эфирное число	гидроксильное число	карбонильное число	всего, $\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	в том числе, мол. % кислоты	кетоны	спирты
…0	2,0	3,4	5,4	6,4	12,5	0,59	26,8	37,6	35,6
…0	—	9,9	5,0	13,0	36,7	1,24	21,4	52,6	26,0
…5*	—	22,0	48,2	53,0	52,8	4,02	31,3	23,5	45,2
…5	—	29,2	53,6	41,7	51,0	4,10	36,1	22,2	41,7
…5	—	27,3	51,5	46,5	58,5	4,21	33,5	24,9	41,6

* Расход газа — 500 л/кг·час.

…за с 1000 л/кг·час до 200 л/кг·час и использовании при этом в качестве …исляющего газа кислорода позволяет получить выход кетонов около … мол.% на прореагировавший парафин (см. табл. 2).

Таблица 2

…ияние концентрации кислорода в окисляющем газе на состав продуктов окисления парафиновых углеводородов

№№ опыта	Концентрация кислорода в окисляющем газе, %	Анализ оксидата					Количество образовавшихся кислородсодержащих соединений			
		перекисное число	кислотное число	эфирное число	гидроксильное число	карбонильное число	всего, $\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	в том числе, мол. % кислоты	кетоны	спирты
	Температура 120°, продолжительность окисления 4 часа									
1	3,5	4,2	4,1	0,0	5,0	13,6	0,406	18,2	60,0	21,8
2	21,0	2,0	3,5	5,4	6,4	12,5	0,593	26,8	37,6	35,6
3	100,0	—	4,4	1,1	12,0	22,8	0,740	13,4	55,0	31,6
	Температура 120°, продолжительность окисления 6 часов									
4	3,5	7,5	4,9	0,0	0,0	17,85	0,410	22,0	78,0	0,0
5	21,0	6,1	5,0	8,3	0,3	18,6	0,727	32,9	45,7	21,4
6	100,0	—	6,3	0,0	14,5	25,8	0,834	13,5	55,4	31,1

Влияние продолжительности окисления парафиновых углеводородов на …став оксидата изучалось при окислении азотнокислородной смесью, со…ржащей 3,5% кислорода, и температуре 140° (табл. 3).

Таблица 3

…ияние продолжительности окисления на состав продуктов окисления парафиновых углеводородов

…родолжительность …кисления, час	Анализ оксидата					Количество образовавшихся кислородсодержащих соединений			
	перекисное число	кислотное число	эфирное число	гидроксильное число	карбонильное число	всего, $\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	в том числе, мол. % кислоты	кетоны	спирты
4	10,3	5,2	8,1	20,0	35,2	1,37	17,4	46,0	36,6
6	6,3	7,0	7,0	21,3	28,2	1,25	19,9	40,2	39,9
8	3,5	9,7	15,7	24,0	33,6	1,76	24,8	34,0	41,2

Данные табл. 3 показывают, что при увеличении времени окислен возрастает глубина превращения исходных углеводородов и снижает выход кетонов. В зависимости от условий реакции максимальный вых кетонов наблюдается при различной продолжительности окисления. Т при окислении воздухом при 140° оптимальное время окисления 3—4 ча

При температуре 120° процесс окисления углеводородов через некотор время затормаживается по достижении некоторой предельной степени п вращения, зависящей от условий проведения реакции (см. рис. 1). П окислении кислородом это стояние наступает по достижен степени превращения 10— мол. % При этом выход карб нильных соединений составля 65 мол. % на прореагировавш углеводороды. В дальнейш происходит некоторое увели ние доли кетонов и кислот за с окисления спиртов, находящих в реакционной зоне (см. рис. 1 опыты №№ 1, 4, 2 и 5 табл. 2). данном случае, вероятно, в си теме с заторможенной реакци окисления углеводородов мож протекать окисление спиртов.

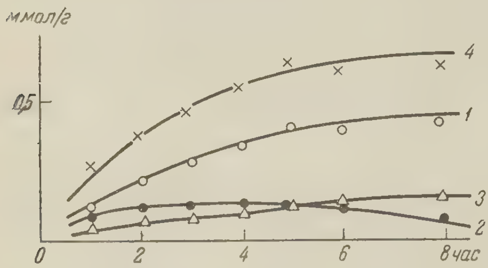
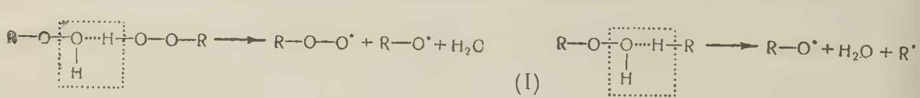


Рис. 1. Кинетика накопления кислородсодержащих соединений (окисление кислородом, темп. 120°). *1* — карбонильные соединения, *2* — гидроксильные соединения, *3* — кислоты (свободные и связанные), *4* — общее содержание кислородсодержащих соединений

Процесс окисления углеводородов протекает по цепному свободно-р дикальному механизму и является процессом с вырожденным разветвлени цепей. Наличие автоускорения реакции окисления углеводородов при ср нительно низких температурах обусловливается распадом гидроперекис Скорость окисления в сильной степени зависит от скорости образования концентрации свободных радикалов в зоне реакции.

Бимолекулярный распад гидроперекиси ([4]) по реакциям:



(I) (

приводит к разветвлению цепи. В системе с развившейся реакцией расп гидроперекиси может протекать также ([1]) при взаимодействии с радикал по реакциям III.

Наблюдаемое нами заторможивание реакции окисления углеводородов (при температуре 120°) является, по-видимому, следствием того, что концентрация свободных радикалов, ответственных за протекание реакц окисления, резко снижается, либо их образование вообще прекращаетс

$$R^{I}-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}}-R^{II}+ROO\cdot \rightarrow R^{I}-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C\cdot}}-R^{II}+ROOH;$$

$$R^{I}-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C\cdot}}-R^{II}\rightarrow R^{I}-CO-R^{II}+OH^{\bullet}. \qquad (III)$$

При более высоких температурах затормаживания реакции не набл дается, окисление углеводородов протекает до значительной степени пр вращения (35 — 40 мол. %). Однако в этом случае наряду с кетонами прои ходит накопление большого количества спиртов, сложных эфиров, кисл и других кислородсодержащих соединений (рис. 2).

Попытка увеличить выход кетонов путем введения добавок KMnC $FeSO_4$ и других солей металлов переменной валентности не привела к пол жительным результатам. Поэтому в дальнейшем наше внимание было обр щено на выявление возможности воздействовать на скорость распада ги роперекиси по реакциям (I) и (II). Можно было ожидать, что в случа если эти реакции являются ответственными за разветвление, скорос окисления и предельная глубина окисления могут быть увеличен

ведением веществ, способных образовывать (водородную связь с кислородом гидроперекиси [5]). Для экспериментальной проверки высказанного предположения нами были проведены опыты с добавками монокарбоновых кислот (муравьиная, масляная, капроновая) и двухосновных жирных кислот (щавелевая, янтарная, адипиновая, себациновая), а также бромистого и хлористого водорода и сероводорода. Проведенное исследование показало, что введение одно- и двухосновных кислот в ряде случаев увеличивает долю кетонов за счет уменьшения образования побочных продуктов (спиртов и кислот), скорость окисления при этом несколько снижается. Введение бромистого и хлористого водорода и сероводорода в зону реакции существенным образом не изменяет глубины превращения углеводородов и соотношения между основными продуктами в оксидате.

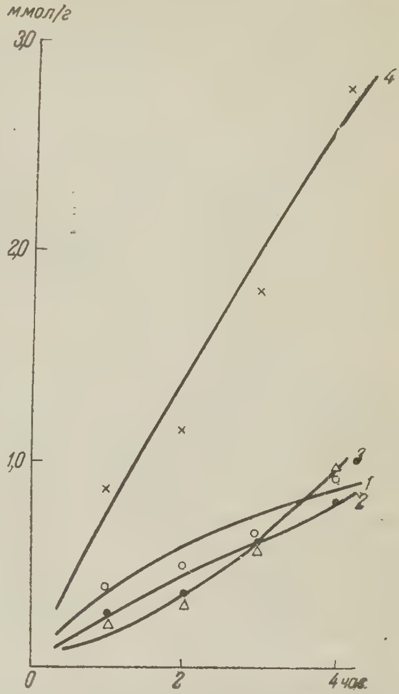


Рис. 2. Кинетика накопления кислородсодержащих соединений (окисление кислородом, темп. 140°). *1* — карбонильные соединения, *2* — гидроксильные соединения, *3* — кислоты (свободные и связанные), *4* — общее содержание кислородсодержащих соединений

Полученные экспериментальные данные позволяют предполагать, что в изученных нами условиях образование свободных радикалов, ответственных за разветвление, происходит главным образом не по реакциям (I) и (II), а по реакции (III).

Для исследования состава карбонильных соединений, полученных при окислении парафиновых углеводородов, оксидат (кислотное число 5,4; эфирное ,6; гидроксильное 5,4 и карбонильное число 25,5) был подвергнут разделению, включающему следующие операции: 1) хроматографическое отделение непрореагировавших углеводородов от кислородсодержащих соединений; 2) омыление последних щелочью с целью выделения жирных кислот через их соли; 3) этерификация спиртов борной кислотой; 4) отгонка в вакууме карбонильных соединений от борнокислых эфиров спиртов. Полученный дистиллят имел карбонильное число 201,0, кислотное и эфирное числа нуль и гидроксильное число 3,1.

Выделенные карбонильные соединения представляли собой высшие алифатические кетоны.

Таким образом, в результате исследования показано, что высшие алифатические кетоны могут быть получены прямым окислением парафиновых углеводородов с выходом около 65 мол.% от превращенного углеводорода. При этом степень превращения углеводородов составляет 10 — 15 мол.%. Окисление в условиях, обеспечивающих большую степень превращения углеводородов, приводит к образованию (наряду с кетонами) значительных количеств спиртов и кислот.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. [2] Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, . М. Эмануэль, ЖФХ, **30**, 862 (1956). [3] А. Н. Башкиров, Хим. наука пром., **1**, 273 (1956). [4] L. Bateman, H. Hughes, A. Morris, Disc. Farad. Soc., **14**, 190 (1953); L. Bateman, Quart. Rev., **8**, 147 (1954). [5] Н. И. Мицкевич, Т. И. Сороко, Б. В. Ерофеев, ДАН, **115**, 103 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИ

С. Р. РАФИКОВ, Б. В. СУВОРОВ, Б. А. ЖУБАНОВ, М. И. ХМУРА
и М. В. ПРОКОФЬЕВА

СИНТЕЗ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ АМИДА ЧЕРЕЗ НИКОТИНОНИТРИЛ

(*Представлено академиком М. М. Шемякиным 20 X 1958*)

Никотиновая кислота и ее амид нашли широкое применение в качест противопеллагрического витамина «РР» и для синтеза многих важн физиологически активных веществ (1). Никотиновая кислота применяет также в качестве эффективного ускорителя роста хлопчатника (2).

Несмотря на большую и все возрастающую потребность в никотинов кислоте и ее амиде, современные промышленные методы их получения о нованы на окислении производных пиридина до кислоты с применени таких окислителей, как марганцовокислый калий, азотная кислота, бихром калия (3), и дальнейшем превращении кислоты в амид (4). Выход никотин вой кислоты при этом колеблется в пределах 45—60% от теории, а вых амида составляет около 60% на взятую кислоту, т. е. не более 35% на и ходный алкилпиридин. Попытки применить в качестве окислителя кислор воздуха дали ничтожные выходы (5).

Мы получали никотиновую кислоту и никотинамид омылением нитрил никотиновой кислоты, образующегося с высоким выходом при окислител ном аммонолизе β-пиколина на ванадиевых катализаторах. На возможност парофазного каталитического аммонолиза β-пиколина с образованием ник тинонитрила ранее указывалось в некоторых патентах (6). В данной рабо была использована методика, разработанная для окислительного аммон лиза алкилбензолов (7).

β-Пиколин, выделенный из заводской β-пиколиновой фракции (8), име следующие показатели: т. кип. 142—143°, d_4^{20} 0,9560, n_D^{20} 1,5062.

Окислительный аммонолиз β-пиколина проводился в реакторе прото ного типа. Катализатором служил гранулированный ванадат олова. В кач стве окислителя использовался воздух; аммиак вводился в зону реакци в виде 20% водного раствора. Время контакта 0,2—0,6 сек., объемна скорость подачи исходного продукта 0,04—0,07 литра на литр катализа тора в час.

Продукты реакции последовательно проходили через две колбы объемо по 3 литра, охлаждаемые холодной водой, два барботера с водой и чере скруббер, орошаемый 5% раствором щелочи.

Никотинонитрил и непрореагировавший β-пиколин извлекались серны эфиром. Экстракт высушивался над прокаленным сернокислым натрием разгонялся на фракции. Основная часть никотинонитрила перегонялас при 190 — 192°/695 мм, т. пл. 49—50°. При омылении водой под давле нием с несколькими каплями водного аммиака никотинонитрил давал ами никотиновой кислоты с т. пл. 129—130° и никотиновую кислоту с т. пл 232—234°. Выход никотинамида и никотиновой кислоты зависит от усло вий проведения реакции омыления никотинонитрила. Необходимо отме тить, что омыление никотинонитрила протекает даже при обычном кипяче

и с водой. Изменяя условия омыления, можно получать с количественым выходом никотиновую кислоту или ее амид.

Анализ газообразных продуктов реакции — цианистого водорода, окиси углевода и двуокиси углерода — проводился по методике, разработанной нее ([9]).

Во всех опытах из остатка реакционной жидкости путем упаривания его нейтрализации соляной кислотой до pH 3,6 выделялось дополнительно екоторое количество (4—5% от теории) никотиновой кислоты с т. пл. 33—234°. Возможно, что она образуется в системе улавливания, благоаря легкой омыляемости никотинонитрила.

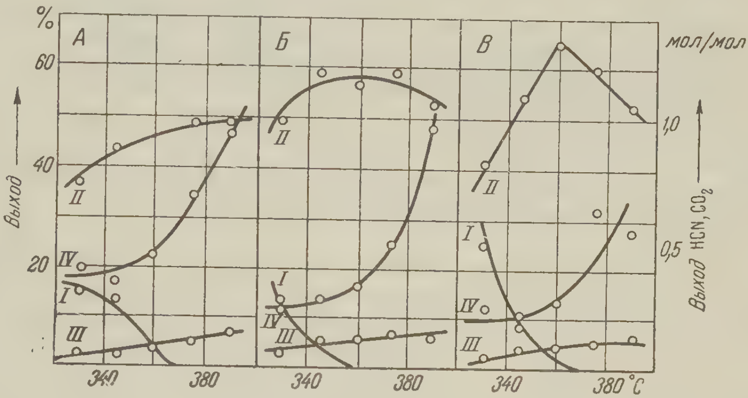


Рис. 1. Окислительный аммонолиз β-пиколина: *А* — 5-кратный избыток аммиака. *Б* — 10-кратный избыток аммиака. *В* — 20-кратный избыток аммиака. *I* — непрореагировавший β-пиколин, *II* — нитрил никотиновой кислоты, *III*—синильная кислота, *IV*—двуокись углерода

В результате предварительных опытов было установлено, что время контакта в исследуемом интервале температур заметного влияния на окислительный аммонолиз β-пиколина не оказывает и дальнейшие эксперименты проводились при времени контакта 0,4 сек.

Существенное влияние на выход никотинонитрила оказывает температура реакции (рис. 1). С возрастанием ее от 310 до 370° наблюдается увеличение выхода никотинонитрила. Дальнейшее повышение температуры (до 400°) приводит к снижению выхода; одновременно с этим резко возрастает образование двуокиси углерода. Следует отметить, что такое влияние температуры на каталитический окислительный аммонолиз β-пиколина характерно для всех проведенных опытов, несмотря на то, что соотношения исходных реагентов, время контакта, объемная скорость при этом варьировались в широких пределах. На основании этого можно предполагать, что при высоких температурах (>370°), наряду с реакцией окислительного аммонолиза β-пиколина, протекают также реакции глубокого окисления, приводящие к образованию двуокиси углерода.

Как видно из рис. 1, изменение количества вводимого в реакционную зону аммиака также оказывает влияние на ход окислительного аммонолиза β-пиколина. В описанной серии опытов наивысший выход никотинонитрила (65,0% от теории) и наименьшее образование двуокиси углерода наблюдаются при 20-кратном (против теории) избытке аммиака. Следовательно, избыток аммиака подавляет протекание процессов глубокого окисления.

Выход синильной кислоты незначителен и в зависимости от условий проведения опытов колеблется в пределах 0,05—0,1 моля на моль взятого β-пиколина.

Таким образом, использование реакции каталитического окислительного аммонолиза β-пиколина позволяет получить никотиновую кислоту с общим выходом более 65% или никотинамид с выходом более 60% на взятый исход-

ный продукт. Способ не требует применения дефицитных окислителей. Д синтеза никотинонитрила может быть использована обычная аппаратур применяемая при каталитическом окислении углеводородов.

Институт химических наук
Академии наук КазССР

Поступило
23 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Гетероциклические соединения, **1**, ИЛ, 1953, стр. 311. [2] И. Л. Захарьян З. И. Горбачева, Н. Л. Зглинская, Тр. Инст. бот. и зоол., в. 3, Ташкен 1950, стр. 48. [3] А. А. Беэр, И. А. Рубцов, Синтез витаминов, М., 1956, стр. 13 [4] E. F. Pike, R. S. Shane, Ам. пат. 2412749; Chem. Abstr., **41**, 1714 (194 [5] А. С. Садыков, ДАН УзССР, **8**, 30 (1953); R. W. Lewis, O. W. Brow Ind. and Eng. Chem., **36**, 890 (1944). [6] W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. па 2592123; Chem. Abstr., **47**, 616 (1953). [7] С. Р. Рафиков, Б. В. Суворо М. И. Хмура, А. С. Костромин, Авт. свид. 113518 от 11 апреля 1958 г.; ав свид. 112361 от 3 февраля 1958 г. [8] F. E. Cislak, W. B. Wheeler, Ам. па 2272159; Chem. Abstr., **36**. 3514 (1942). [9] Б. В. Суворов, М. И. Хмур В. С. Кудинова, Изв. АН КазССР, сер. хим., 63 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ХИМИЯ

М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК и Н. В. РУДЕНКО

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

(*Представлено академиком А. А. Баландиным 4 III 1959*)

Алкилирование бензола и его производных привлекает большое внима-е исследователей. Это связано со все возрастающим значением разнооб-вных алкилпродуктов.

Как известно, при проведении каталитических реакций в настоящее емя широко используются алюмосиликатные катализаторы. Однако па-фазное алкилирование при атмосферном давлении в присутствии этих ализаторов еще недостаточно исследовано.

Мы изучали алкилирование бензола, толуола, фенола, хлор-, бромбен-ла и нитробензола изопропиловым спиртом, в указанных выше условиях.

В результате были получены: мол, который является источни-м получения фенола и ацетона цимол, из которого можно по-нить гомологи стирола (мономеры я получения синтетического ка-ука) [2]; алкилфенолы, используе-е в качестве моющих веществ, нол-формальдегидных смол, ходных соединений для получе-я морозоустойчивых каучуков [3]; оидозамещенные бензола, кото-е могут быть использованы как лупродукты для различных синтезов, в частности для получения галоидо-иролов [4] и др. Выход алкилпродуктов достигал в случае кумола 73%, ци-ла 79%, изопропилфенола 81%, изопропилбромбензола 69% и изопропил-орбензола 63% на взятый в реакцию спирт. Алкилирование нитробензо-к положительным результатам не привело.

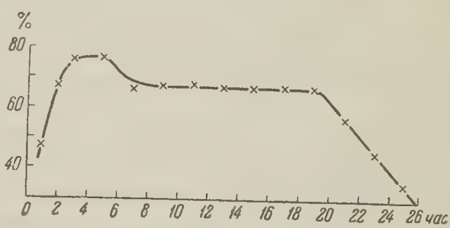


Рис. 1. Зависимость выходов изопропилфенола от времени работы катализатора (210°; 0,2 час.$^{-1}$; 6 : 1)

В работе показано также, что активность катализатора сохраняется до-аточно высокой на протяжении приблизительно 19 час. (рис. 1).

Основываясь на полученных данных, можно считать целесообразным именение для реакции алкилирования (в наших условиях) алюмосиликат-х катализаторов, учитывая также простоту их регенерации и антикорро-онные свойства.

Изучению кинетики алкилирования в присутствии алюмосиликатных тализаторов уделяется недостаточное внимание.

Чтобы подойти к изучению этого вопроса, в настоящей работе исследова-сь влияние следующих факторов на выход моноалкилпродуктов: характе- функциональных групп в бензольном кольце, температуры проведения акции, объемной скорости подачи реагирующих компонентов и молярного отношения реагентов

Полученные нами данные хорошо согласуются с теоретическими поло-ениями, основанными на различной активности функциональных групп.

Бóльшая по сравнению с бензолом реакционная способность фенола и т
луола в случае электрофильного замещения объясняется способнос
ориентантов 1-го рода сильно повышать электронную плотность ядра.

Наличие в продуктах алкилирования толуола кроме *п*-цимола ещ
м-цимола противоречит данным о преимущественном ориентирующем вл
нии метильной группы в *о*- и *п*-положения. Однако при каталитичес
алкилировании гомологов бензола основным продуктом реакции обы

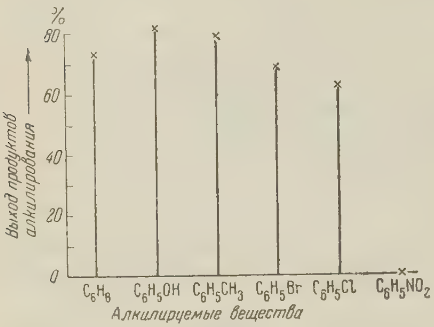


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов алкилирования от заместителя в бензольном кольце

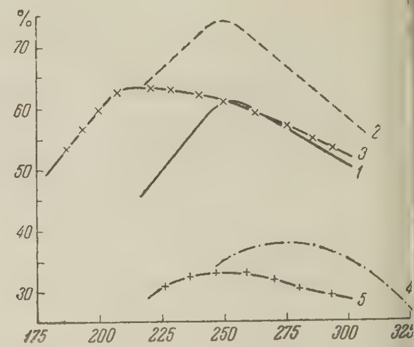


Рис. 3. Зависимость выходов продук алкилирования от температуры (0,2 час 6 : 1): *1* — бензола, *2* — толуола, *3*— нола, *4* — бромбензола, *5*— хлор-бенз

является *м*-изомер ([5]). Соотношение продуктов нормальной и аномальн
ориентации, по литературным данным ([6]), зависит от условий алкилиро
ния. Чем выше активность катализатора, продолжительность и температу
реакции, тем больше тенденция к образованию аномального *м*-произв
ного.

Несколько пониженные выходы изопропилбром- и изопропилхлорб
золов по сравнению с выходами кумола объясняются тем, что, как изве
но, распределение электронной плотности в молекуле бром- и особенно хл
бензола таково, что реакция электрофильного замещения затруднена
сравнению с бензолом.

Наличие в бензольном ядре нитрогруппы еще сильнее уменьшает элек
ронную плотность кольца, особенно в *о*- и *п*-положениях. Этот факт хоро
согласуется с полученными нами данными (рис. 2).

Механизм каталитического алкилирования ароматических соединен
спиртами окончательно не выяснен. Существует мнение, что алкилиро
ние может происходить либо при непосредственном взаимодействии аром
тических соединений со спиртами, либо олефинами или эфирами, получе
ными при предварительной дегидратации спиртов.

Для объяснения механизма алкилирования ароматических соединен
спиртами в присутствии алюмосиликатных катализаторов необходи
иметь в виду следующее: алюмосиликатный катализатор содержит ([7]) т
типа гидроксильных групп, которые различаются своим положением. К
лый ион водорода гидроксильной группы алюмосиликатного центра служ
катализатором многих реакций, связанных с переносом протона. К так
реакциям относится и реакция алкилирования ([8]).

На поверхности алюмосиликата дегидратация спиртов (на примере э
лового спирта) протекает по следующей схеме ([10]):

$$\begin{array}{c} C_2H_5OH + HOAl\langle \overset{-H_2O}{\rightleftarrows} \rangle AlOC_2H_5 \overset{1/2\,H_2O}{\rightleftarrows} 1/2\,(C_2H_5)_2\dot{O}\,^{*} + \rangle AlOH \\ \downarrow \\ C_2H_4 + \rangle AlOH \end{array}$$

* В наших условиях диизопропиловый эфир не образуется.

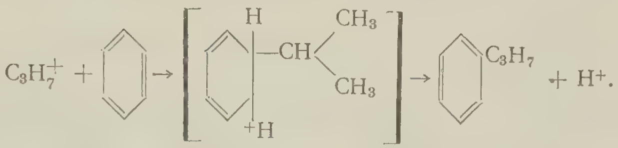
) нашим наблюдениям дегидратация изопропилового спирта до пропи-на на поверхности алюмосиликата происходит с большой легкостью (ка-ущаяся энергия активации 6000 ккал/моль).

Получающийся пропилен образует с водородом гидроксильной группы юмосиликатного центра положительно заряженный «ион карбония». альнейшее взаимодействие «иона карбония» с бензольным ядром приводит образованию алкилпродуктов и регенерации протона ([12], [14], [15]).

В общем виде механизм изучаемой нами реакции может быть описан сле-ющими уравнениями:

$$C_3H_7OH + HOAl\langle \rightarrow [\rangle AlO\,C_3H_7] \rightarrow C_3H_6 + HOAl\langle, \qquad (1)$$

$$C_3H_6 + H^+ \text{ (Al / Si центр)} \rightarrow C_3H_7^+, \qquad (2)$$



(3)

Алкилирование проводилось в присутствии 100 мл промышленного ша-икового алюмосиликата на стандартной проточной установке. Продол-ительность опыта колебалась от 1 до 3,5 час. при подаче реагирующих омпонентов в интервале скоростей т 0,1 до 1,0 час.$^{-1}$. Температура пытов изменялась от 200 до 350°.

Оптимальные выходы кумола, имола и изопропилхлорбензола олучались при 250°, изопропил-ромбензола при 275° и изопропил-енола при 210 — 230° (рис. 3). о всех случаях объемная скорость одачи реагирующих компонентов оставляла 0,2 час.$^{-1}$ (рис. 4). При зучении зависимости выходов мо-оалкилпродуктов от молярного со-тношения реагирующих компонен-ов было установлено, что уменьше-ие концентрации спирта в смесях пособствует увеличению выходов оноалкилпродуктов. Особенно резко это сказывается при увеличении онцентрации алкилируемого вещества от 2 до 6 молекул на молекулу пирта. В этом случае выход алкилпродуктов повышался вдвое.

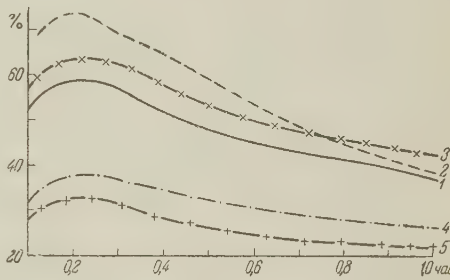


Рис. 4. Зависимость выходов продуктов алкилирования от объемной скорости (оптимальная температура; 6 : 1): *1* — бензола, *2* — толуола, *3* — фенола, *4* — бромбензола, *5* — хлорбензола

Таблица 1

олярные отноше-ия реа-ентов	Выходы продуктов алкилирования в процентах									
	изопропил-бензола		изопропилто-луола		изопропил-фенола		изопропилбром-бензола		изопропилхлор-бензола	
	I*	II**	I	II	I	II	I	II	I	II
2 : 1	29,6	29,8	39,0	40,8	39,0	—	16,5	19,5	13,0	14,5
4 : 1	53,0	58,6	60,0	62,6	58,0	58,7	31,0	37,0	31,0	33,0
6 : 1	59,0	64,6	74,0	80,2	63,5	73,9	38,0	45,0	33,0	39,5
8 : 1	60,2	68,5	74,8	82,5	70,0	—	42,0	53,5	40,0	50,5
20 : 1	73,5	94,0	79,5	96,3	81,0	98,0	69,0	92,0	63,3	81,0

* Чистые исходные вещества.
** Те же вещества, но не вошедшие в реакцию в предыдущих опытах (избыточно).

При использовании смесей, в которые входили непрореагировавш… (в предыдущих опытах) избыточный бензол, толуол, галоидобензолы и ф…нол в количестве 20 молекул на молекулу спирта выход моноалкилпроду…тов в оптимальных условиях возрастал в некоторых случаях от 73 до 94… (табл. 1). Такое повышение выходов мы объясняем присутствием в реакцио…ной смеси незначительных количеств непредельных соединений, актив…рующих реакцию алкилирования ([16]).

На примере алкилирования фенола было установлено, что в течен… первых 5 час. работы активность катализатора достаточно высока (вых… алкилфенолов 75%), затем она несколько снижается и остается постоянн… еще на протяжении 15 час. (выход алкилфенолов 60—65%), после че… активность резко снижается (рис. 1). Пропусканием сильной струи сухо… воздуха в течение 2—2,5 час. при 500 — 550° активность катализато… полностью восстанавливается.

Индивидуальные продукты алкилирования выделялись разгонкой … колонках эффективностью в 40 и 80 т. т.

Строение продуктов алкилирования подтверждалось получением прои… водных и в некоторых случаях — спектральным анализом.

Полученный кумол обладал константами, соответствующими лит…ратурным: т. кип. 151,5 — 151,7°/750 мм; n_D^{20} 1,4919; d_4^{20} 0,8624; цим… т. кип. 89°/45 мм; n_D^{20} 1,4931; d_4^{20} 0,8613. Спектральным анализом бы… установлено, что он представляет собой смесь, состоящую приблизитель… из 63% *n*-изомера и 37% *м*-изомера.

Алкилированием хлорбензола были получены *о*- и *n*-изопропилхлорбе…золы со следующими константами: *о*-изомер имел т. кип. 189—190,5°/760 м… n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,0338; *n*-изомер т. кип. 193—194,5°/760 мм; n_D^{20} 1,513… d_4^{20} 1,0223. Из них окислением были получены *о*-хлорбензойная кисло… с т. пл. 143° и *n*-хлорбензойная кислота с т. пл. 241—242°.

При алкилировании бромбензола была получена смесь *о*- и *n*-изопропи… бромбензолов с т. кип. 212—212,7°/753 мм; n_D^{20} 1,5371 и d_4^{20} 1,2840. Пр… окислении ее были выделены *о*-бромбензойная кислота с т. пл. 148,5° … *n*-бромбензойная кислота с т. пл. 256°.

Алкилированием фенола были получены *о*-изопропилфенол с т. ки… 124—124,3°/41 мм, т. пл. 15,5°; n_D^{20} 1,5282; d_4^{20} 0,9963 и *n*-изопропилфено… с т. пл. 51°. Из них были получены *о*- и *n*-изопропилфеноксиуксусн… кислоты с т. пл. 131,5 и 81,5°.

Изопропилфениловый эфир в продуктах реакции не был обнаружен…

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, Хим. наука и пром., № 3, 1, 287 (1956… [2] K. Kobe, R. Romans, Ind. and Eng. Chem., **43**, 8, 1755 (1951). [3] В. И. Иса…гулянц, Хим. пром., № 2, 20 (1958). [4] Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велие… IV Международн. нефт. конгресс, Рим, 5, 1956, стр. 142. [5] И. П. Цукервани… Г. Вихрова, ЖОХ, 7, 632 (1937). [6] И. Прайс, Органические реакции, ИЛ… 1951. [7] Б. Н. Долгов, А. С. Черкасов, ЖОХ, **24**, 5, 825 (1954). [8] J. M… Kenna, F. Sowa, J. Am. Chem. Soc., **59**, 470 (1937). [9] D. Erichsen, Angew… Chem., **61**, 322 (1949). [10] P. Given, D. Hammick, J. Chem. Soc., **1947**, 92… [11] К. В. Топчиева, Уч. зап. Московск. унив., в. 174, 75 (1955). [12] C. Pric… Chem. Rev., **29**, 37 (1941). [13] К. В. Топчиева, Юн-Пин, ЖФХ, **29**, 11, 2… (1955). [14] W. Griusfelder, H. Voge, G. Good, Ind. and Eng. Chem., **4**… 2573 (1949). [15] В. И. Исагулянц, В. Н Тишкова, Тр. Всесоюзн. совещ. … компл. химич. переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, 1956, стр. 464. [16] М. Б. Т…рова-Поляк, Н. В. Данилова, Н. В. Куклина, ЖОХ, **26**, 1936 (1956…

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. БРОДСКИЙ, Р. А. КАЛИНЕНКО
и член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

О СООТНОШЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ РАЗРЫВЕ СВЯЗЕЙ $C^{12}-C^{14}$ И $C^{14}-C^{14}$

В настоящей работе описывается изучение кинетического изотопного фекта при высокотемпературном крекинге смеси этана $C^{12}H_3-C^{12}H_3$ дважды меченного C^{14} этана $C^{14}H_3-C^{14}H_3$ и приводится сравнение соответствующим эффектом при крекинге $C^{14}H_3-C^{12}H_3$, описанным в ([1]). остановка этого исследования была связана с тем, что в работе ([1]), также в ряде других работ по крекингу $C^{13}H_3-C_2^{12}H_5$ ([2]), $C^{14}H_3-C_2^{12}H_5$ ([3]) ыли определены величины изотопного эффекта, превышающие значения, олученные на основе принятых в настоящее время теоретических пред- авлений. Согласно этим представлениям ([4,5]) при высоких температурах, огда относительно незначительные изотопические изменения энергии ктивации играют второстепенную роль, главный вклад в кинетический зотопный эффект в случае мономолекулярной реакции диссоциации вносит кинематическое» влияние изменения массы. Это влияние определяется олько величиной приведенной массы, соответствующей частоте колебания еакционной связи, причем отношение констант скоростей k и k' разрыва вязей R_1-R_2 и $R_1'-R_2'$ при возбуждении одного i-го колебания можно хорошей точностью приравнять *:

$$\frac{k}{k'} = \frac{k_0}{k_0'}\exp\left[\frac{-(E-E')}{RT}\right] = \sqrt{\frac{m'}{m}}\exp\left\{\frac{1}{RT}\left[\frac{h}{2}\left(\nu_1^0-\nu_1^{0'}\right)-\Delta E_i^*\right]\right\}\cong$$

$$\cong 1+\alpha\left(1+\frac{C}{T}\right)\geqslant 1+\alpha, \qquad (1)$$

де

$$\alpha = \sqrt{\frac{m'}{m}}-1 \ll 1, \qquad (2)$$

$$\Delta E_i^* = E_i^* - E_i^{*'};\quad C = \frac{1}{R}\left(\frac{h\nu_i^0}{2} - \frac{1+\alpha}{\alpha}\Delta E_i^*\right) \leqslant \frac{1}{R}\,\frac{h\nu_i^0}{2};$$

ν_i^0 и $\nu_i^{0'}$ — характеристические частоты в невозбужденном состоянии; E^* и $E^{*'}$ — энергии возбужденного (активированного) состояния, предшествую- щего распаду; m и m' — приведенные массы для нормальных колебаний, соответствующих разрывающейся связи. Штрихом обозначены величины, относящиеся к изотопически замещенным молекулам.

Из формулы (1) видно, что при высоких температурах основная доля кинетического изотопного эффекта, определяемого разностью $k/k'-1$, пропорциональна α. В частности, в случае крекинга пропана относитель- ное изменение частоты разрыва углерод-углеродной связи должно составлять не 8%, как было получено в ([2,3]), или 12%, как получено в ([1]) для этана, а лишь примерно 4% при разрыве связи $C^{12}-C^{14}$ и 2% при разрыве связи $C^{12}-C^{13}$.

* Формула (1) без труда обобщается на случай участия в реакции нескольких связей (нормальных колебаний).

Возможное объяснение ([1]) аномально большой величины эффекта и факта его приблизительного равенства в случае разрыва связей $C^{12}-C$ и $C^{12}-C^{14}$ связано, как мы считаем, с тем, что в случае молекул углеводородов, которые обладают плоскостью симметрии, перпендикулярной направлению цепочки, или соответствующей зеркально поворотной осью симметрии ([6]), введение в углеродный скелет меченого углерода нарушает симметрию. Указанное обстоятельство может оказать существенное влияние на скорость распада в связи с тем, что существование дополнительной плоскости симметрии или зеркально поворотной оси накладывает определенные ограничения на возможность переходов из исходного в конечное или активированное состояние. В то же время волновые функции молекул $C^{12}H_3-C^{14}H_3$ не обладают определенной четностью (свойствами симметрии в указанном смысле, благодаря чему в случае такой молекулы не возникает никаких ограничений*. Подобным образом изменение изотопного состава углеводорода может привести к значительному кинетическому эффекту при переходе от «симметричных» к «несимметричным» молекулам.

Таблица 1*

Содержание этилена в газе крекинга в объемн. %	Активность	
	CH_4 в % от $^1/_2$ A	C_2H_4 в % от A
9,3	—	97±1
12,7	94±2,5	—
15,3	95±1	97,9±0,5
24,9	95±1,5	97,8±1

* Содержание этилена в газе крекинга характеризует глубину превращения. Подробный состав продуктов крекинга приведен в ([7]).

В этой связи изучение кинетического изотопного эффекта при крекинге смеси этанов $C^{12}H_3-C^{12}H_3$ и $C^{14}H_3-C^{14}H_3$ может служить экспериментальной проверкой высказанных представлений, так как в данном случае введение изотопов в молекулу не нарушает симметрии. Существенно также, что ядра C^{12} и C^{14} обладают одинаковым нулевым спином. При этом согласно упрощенной формуле (1) изотопный эффект при разрыве связи $C^{12}-C^{14}$ должен быть примерно в два раза меньше, чем при разрыве связи $C^{14}-C^{14}$. В случае же представлений, развиваемых в настоящей работе, эффект может, наоборот, оказаться, вообще говоря, бо́льшим при крекинге $C^{12}H_3-C^{14}H_3$, чем при крекинге $C^{14}H_3-C^{14}H_3$.

Изучение проводилось при температуре 850°, давлении 94 ± 2 мм, по методике, описанной в ([1],[7]), в реакторе с практически полным перемешиванием. Исходная смесь $C^{12}H_3-C^{12}H_3$ и $C^{14}H_3-C^{14}H_3$ обладала активностью $A=1,1\cdot10^4$ имп/мин$\cdot$см^3 **. Полученные данные по активности метана и этилена приведены в табл. 1.

Так как относительная молярная концентрация радиоактивного этана в исходном газе была весьма малой ($\sim10^{-4}$), отклонение активности метана A^{CH_4} от $^1/_2 A$ дает непосредственно величину кинетического изотопного эффекта при разрыве C—C-связи.

Действительно, в реакторе с полным перемешиванием при не слишком больших степенях превращения***

$$\frac{[C^{14}H_4]}{[C^{12}H_4]}=\alpha\frac{2k'}{2k}\frac{[C^{14}H_3C^{14}H_3]}{[C^{12}H_3C^{12}H_3]}=\frac{1}{2}\frac{\beta k'}{k}A, \tag{3}$$

где α и β — коэффициенты пропорциональности.

* Отметим, что количественная оценка указанного эффекта симметрии требует специального рассмотрения.

** Исходная смесь практически не содержала $C^{14}H_3-C^{12}H_3$.

*** В случае крекинга $C^{14}H_3-C^{12}H_3$ имеет место та же суммарная формула (3)

$$\frac{[C^{14}H_4]}{[C^{12}H_4]}=\alpha\frac{k'[C^{14}H_3C^{12}H_3]}{2k[C^{12}H_3C^{12}H_3]+k'[C^{12}H_3C^{14}H_3]}\cong\beta\frac{1}{2}\frac{k'}{k}A.$$

Отсюда

$$\frac{k'}{k} = \frac{\beta^{-1}[C^{14}H_4]}{{}^1/_2 A\,[C^{12}H_4]} = \frac{A^{CH_4}}{{}^1/_2\,A}. \tag{4}$$

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные показывают, что [кин]етический изотопный эффект по метану при образовании метана из [С^{12}]H_3 — $C^{14}H_3$ составляет 5 ± 1% и значительно меньше величины 12 ± 2%, [пол]ученной при крекинге $C^{14}H_3$ — $C^{12}H_3$ в работе [1]. При этом суще[ств]енно отметить, что в обоих случаях измерения проводились в оди[нак]овых условиях, по одинаковой методике. При учете того, что в есте[ств]енном этане C^{12} — C^{12} содержится примерно 15% примеси этана [C^{12}] — C^{13}, полученная величина эффекта (5 ± 1%) хорошо согласуется со [зн]ачением (~6,5%), определенным по формуле (1), при $C = 0$. Отметим [та]кже сравнительно большой изотопный эффект по этилену (~2%), пре[выш]ающий соответствующую величину, получающуюся по формуле (1) [дл]я разрыва связи С — Н (~0,3%).

Полученный экспериментальный результат показывает отсутствие прямой [пр]опорциональности между кинетическим изотопным эффектом и приве[де]нной массой и подтверждает высказанное предположение о влиянии [на]рушения симметрии молекулы на скорость реакции.

Результаты опытов с $C^{14}H_3$ — $C^{14}H_3$ показывают

$$\frac{C}{T} \leqslant 0{,}01. \tag{5}$$

Из неравенства (5) и формулы (2) следует, что

$$\frac{\nu^0_{C-C} - \dfrac{\Delta E^*\,(1+\alpha)}{\alpha}}{\nu^0_{C-C}} < \frac{2\cdot 10^{-2}\,RT}{h} \simeq 0{,}05.$$

Полученная оценка указывает, что изотопическое смещение энергий коле[ба]ний в возбужденном состоянии близко по величине к смещению в исход[но]м состоянии. Следует специально подчеркнуть, что из получен[ны]х выше данных выясняется возможность косвенного влияния раз[ли]чных ядерных состояний на скорость молекулярных реакций, состав[ля]ющих крекинг.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить бла[го]дарность Н. Д. Соколову за дискуссии.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
10 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, ДАН, [12]4, № 2 (1959). [2] D. P. Stevenson, C. D. Wagner et al., J. Chem. Phys., [16], 993 (1948). [3] H. M. Frey, C. J. Danby, C. Hinshelwood, Proc. Roy. [So]c., 234, № 1198, 301 (1956). [4] J. Bigeleisen, M. G. Mayer, J. Chem. Phys., [15], 261 (1947); J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 17, № 3, 344 (1949). [5] С. З. Ро[г]инский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, [Из]д. АН СССР, 1956; В. Н. Кондратьев, Кинетика газовых реакций, Изд. [АН] СССР, 1958. [6] Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, 1948. [7 А]. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, В. Б. Ти[х]ов, ДАН, 116, № 5, 789 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

Ю. А. ВДОВИН, член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и В. А. МЯМЛИН

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Электрохимические свойства полупроводников мало изучены. Имеющ-ся работы в основном посвящены исследованию свойств контакта герман с электролитом ([1-4]). В этих работах содержатся некоторые противоречи однако экспериментальные данные все же позволяют сделать определенн выводы относительно характера анодного растворения германия. Устан лено, что при растворении электронного германия наблюдается ток насыщ ния, а в дырочном германии такого тока насыщения нет.

При токах, значительно меньших тока насыщения, n-германия, в обо случаях наблюдается линейная зависимость потенциала от логарифма пл ности анодного тока. Установлено также, что для первичной электрохими ской реакции на электроде необходимы дырки. В настоящей работе пр принята попытка количественного рассмотрения процесса растворения.

Сформулируем основные уравнения, описывающие процесс в объе полупроводника. Для германия n-типа уравнения удобно записать в б размерной форме; они имеют вид

$$dz/dt = zy + \lambda_-; \quad ($$

$$dp/dt = -py - \frac{1}{K}(\lambda - \lambda_-); \quad ($$

$$d\lambda_-/dt = A(p - b); \quad ($$

$$dy/dt = z - p - 1, \quad ($$

где введены обозначения: $t = \varkappa x$; $\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_-}{\varepsilon KT}}$; $y = \frac{e}{KT\varkappa}\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d\psi}{dt}$; $z = \frac{n_-}{N_-}$; $p = \frac{n_+}{N_-}$; $\lambda_- = \frac{j_-}{u_- N_- KT\varkappa}$; $\lambda = \frac{j_+ + j_-}{j_\lambda} = \frac{j}{KT\varkappa u_- N_-}$; $K = \frac{u}{u}$ $b = \frac{n_i^2}{N_-^2}$; $D_+ = \frac{KT}{e}u_+$; $D_- = \frac{KT}{e}u_-$; $A = \frac{D_+}{D_- L^2 \varkappa^2}$. Здесь через D_- и обозначим коэффициенты диффузии электронов и дырок; u_- и u_+ — соответс венно их подвижности; n_- и n_+ — концентрации свободных электрон и дырок; j_- и j_+ — плотности электрических токов электронов и дыро φ — потенциал электрического поля; N_- — концентрация донорных уро ней; $-e$ — заряд электрона; n_i — концентрация электронов в собственн полупроводнике; ε — диэлектрическая проницаемость германия; $n_+(\infty)$ концентрация дырок при $x \to \infty$; L — диффузионная длина неосновн носителей. Более детально эти уравнения рассмотрены в работе ([5]). Ура нение (4) есть обычное уравнение Пуассона, причем предположено, ч донорные уровни целиком ионизованы.

При решении задачи об анодном растворении германия мы предпол гаем, что падением напряжения в электролите, за исключением падени в гельмгольцевом двойном слое, можно пренебречь. Кроме того, предп лагается, что изменение концентрации ионов у поверхности электро несущественно.

Ряд авторов ([1,6]) считают, что на поверхности германия идет реакци

$$Ge + 2e^+ + 2OH^- \to Ge(OH)_2^{++} + 2e^-, \quad ($$

т. е. в этой реакции поглощаются две дырки и освобождаются два элек рона. С другой стороны, в работе Флина ([4]) допускается возможнос

гой реакции, для которой требуется одна дырка и освобождаются три ктрона. Мы для общности расчета будем считать, что поглощается r рок и выделяется m электронов. В соответствии с работами [7,8] гранич- условие пишется в виде

$$\lambda = -\lambda_0 \frac{p_{\text{к}}^r}{(p_{\text{к}}^0)^r} e^{\beta(\Delta\Psi - \Delta\Psi_0)}. \tag{6}$$

есь λ_0 — ток обмена для данной реакции; $p_{\text{к}}$ и $p_{\text{к}}^0$ — концентрации дырок контакте соответственно при токе λ и в равновесии ($\lambda = 0$); $\Delta\Psi$ и Ψ_0 — падение потенциала в гельмгольцевом слое при токе λ и в равно- ии ($\lambda = 0$). Так как в реакции требуется r дырок, концентрация $p_{\text{к}}$ ется в степени r.

Электронные и дырочные токи на контакте связаны соотношением

$$\lambda_+(0)/\lambda_-(0) = r/m. \tag{7}$$

плоскость контакта выбрана плоскость $x = 0$. Будем считать далее, электролит расположен в области $x < 0$, а полупроводник при $x > 0$. оэтому при анодном процессе всегда $j < 0$.

Соотношение (7) будет нарушаться, если существенна рекомбинация поверхности полупроводника. С учетом тока рекомбинации оно пере- шется в виде:

$$\frac{\lambda_+(0) - \lambda_{+\text{рек}}}{\lambda_-(0) - \lambda_{-\text{рек}}} = \frac{r}{m}; \tag{8}$$

$$-\lambda_{+\text{рек}} = +\lambda_{-\text{рек}} = c_0(z_{\text{к}} p_{\text{к}} - b); \tag{9}$$

— константа поверхностной рекомбинации. На границе гельмгольцевого оя и полупроводника мы требуем также равенства индукций

$$D_{2n} = D_{1h}. \tag{10}$$

Для решения уравнений (1) — (4) необходимо сформулировать граничные ловия на бесконечности. Учитывая, что $b \ll 1$ ($b \sim 10^{-4}$), эти условия жно записать в виде

$$(\infty) = 1; \quad p(\infty) = b; \; \lambda_-(\infty) = \lambda(1 - kb); \quad y_\infty = -\lambda[1 + b(k+1)]. \tag{11}$$

Система уравнений (1)—(4) не может быть решена точно. Мы решили у систему приближенно, разбивая пространство на три области. Первая бласть, именуемая квазинейтральной, расположена настолько далеко от нтакта, что влиянием последнего можно пренебречь; в этой области менение концентрации электронов невелико. В двух других областях ществен объемный заряд, обусловленный контактом с электролитом. удем предполагать, в соответствии с работами [1,6], что уже в равнове- и приконтактная область n-германия обогащена дырками и, следовательно, еднена электронами. Поэтому разумно считать, что во второй области, римыкающей к квазинейтральной, выполняется соотношение $z \ll 1$; $p \ll 1$; конец, в третьей приконтактной области $p \gg 1$; $z \ll 1$.

Полагая в квазинейтральной области $z = 1 + \alpha$, где $\alpha \ll 1$, систему равнений (1)—(4) можно переписать в виде

$$d\alpha/dt = y + \lambda_-; \tag{1'}$$

$$dp/dt = -\frac{1}{K}(\lambda - \lambda_-); \tag{2'}$$

$$d\lambda_-/dt = A(p - b); \tag{3'}$$

$$dy/dt = \alpha - p. \tag{4'}$$

уравнении (2') мы опустили член py, так как в этой области он всю- по порядку величины равен $b\lambda$; в то же время, как это будет видно дальнейшего, $\frac{1}{K}(\lambda - \lambda_-)$ меняется от $b\lambda$ до значений порядка λ.

Исключая переменную t из системы (1′) — (4′), можно найти конц[...]рацию дырок p как функцию λ_+:

$$p = b + \lambda_+/\sqrt{AK}.$$

Изменением z и y в этой области можно пренебречь.

Вторая область достаточно узка (по сравнению с диффузионной д[...]ной неосновных носителей), и в ней можно пренебрегать рекомбинаци[...] То же самое можно сказать и про третью область. В соответствии [...] сказанным уравнения (3) и (4) во второй области будут иметь вид:

$$d\lambda_-/dt = 0; \quad dy/dt = -1. \quad ($$

Решение такой системы запишется в виде

$$p = e^{y^2/2}\left[c_1 - \frac{1}{K}(\lambda - \lambda_-)\int\limits_0^y e^{-y^2/2}dy\right], \quad z = e^{-y^2/2}\left[c_2 - \lambda_- \int\limits_0^y e^{y^2/2}dy\right]. \quad ($$

Константы c_1 и c_2 определяются из сшивания с решениями в ква[...] нейтральной области. При этом надо помнить, что на границе квазин[...]тральной области в силу уравнений (13) $\lambda_- = \lambda_-(0)$. Пренебрегая ма[...]ми членами, для констант c_1 и c_2 получаем

$$c_1 = b + \frac{1}{\sqrt{AK}}\lambda_+(0), \quad c_2 = 1. \quad ($$

В третьей области в уравнении (2) пренебрегаем членом $\frac{1}{K}\lambda_+$ [...] сравнению с величиной py. В уравнении (4) опускаем единицу и к[...]центрацию электронов z по сравнению с p. Решение имеет вид:

$$z = \frac{c_3 - \lambda_- y}{y^2/2 + c_4}, \quad p = y^2/2 + c^4. \quad ($$

Константы определяем из сшивания с предыдущей областью на пл[...]кости $p = 1$:

$$c_3 = b\left(1 + \frac{\lambda_+(0)}{b\sqrt{KA}}\right) + \lambda_-(0)\sqrt{-2\ln\left(b + \frac{\lambda_+(0)}{\sqrt{KA}}\right)},$$
$$c_4 = -2\ln\left(b + \frac{\lambda_+(0)}{\sqrt{KA}}\right). \quad ($$

Падение потенциала в полупроводнике и гельмгольцевом слое Ψ ра[...]но $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \Delta\Psi$. Здесь Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 — падения потенциала [...] соответствующих областях полупроводника; $\Delta\Psi$ — падение потенциала [...] гельмгольцевом слое. Из (10) следует, что $\Delta\Psi = y_k t_0$, где y_k — значен[...] y на контакте; $t_0 = d\varkappa\,\varepsilon/\varepsilon_1$, где d — толщина и ε_1 — диэлектрическая пост[...]янная гельмгольцева слоя. Так как мы не интересуемся омическим па[...]нием потенциала, а в квазинейтральной области поле меняется слабо, в[...]личиной Ψ_1 пренебрегаем. Потенциалы равны:

$$\Psi_2 = \int y\,dt = \int\limits_{y'}^{y''} y\frac{dt}{dy}dy = -\ln\left[b + \frac{\lambda_+(0)}{\sqrt{KA}}\right]; \quad (1$$

$$\Psi_3 = \int y\,dt = \int\limits_{p_\text{к}}^{1} y\frac{dt}{dp}dp = \ln p_\text{к}. \quad (1$$

Найдем величину $p_\text{к}$, предполагая, что начальное обогащение $p_\text{к}^0$ пр[...] контактной области дырками достаточно велико, т. е. что $p_\text{к} \gg 1$. Пр[...]ведем вольт-амперную характеристику, считая, что $y_\text{к} t_0 > 1$. При эт[...] условиях в (6) можно пренебречь изменением предэкспоненциального мн[...]

-ителя по сравнению с изменением экспоненты. Учитывая, что $\Delta\Psi = y_{к} t_0$, в (6) находим

$$y_{к} = y_{к}^0 + \frac{1}{\beta t_0} \ln \frac{-\lambda}{\lambda_0}. \tag{20}$$

Вольт-амперная характеристика теперь получается

$$\Psi = y_{к}^0 t_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{-\lambda}{\lambda_0} + \ln \left[\frac{1}{2} \left(y_{к}^0 + \frac{1}{\beta t_0} \ln \frac{-\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \right] - \ln \left(b + \frac{\lambda_+(0)}{\sqrt{KA}} \right), \tag{21}$$

-де $\lambda_+(0)$, как следует из (8), (9), (16), имеет вид

$$\lambda_+(0) = \lambda \frac{\frac{r}{m+r} + C_0 y_{к}}{1 + \frac{C_0}{\sqrt{KA}} + y_{к} C_0}. \tag{22}$$

-з формулы (21) видно, что третий и четвертые члены вплоть до токов, -чень близких к току насыщения, меняются слабо. Таким образом, на-блюдается логарифмическая зависимость потенциала от тока.

Ток насыщения неявно определяется уравнением

$$j_{нас} = -\frac{n_i^2 D_+ e^2 u_- \frac{\rho}{L} \left[1 + C_0' \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{|E_{к}^0|}{eD_-} + C_0' \frac{\varepsilon_1}{\beta 4\pi e d u_-} \ln \frac{|j_{нас}|}{j_0} \right] + eC_0' n_i^2}{\frac{r}{r+m} + C_0' \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{|E_{к}^0|}{eD_-} + C_0' \frac{\varepsilon_1}{\beta 4\pi e d u_-} \ln \frac{|j_{нас}|}{j_0}}. \tag{23}$$

-десь C_0' — константа поверхностной рекомбинации, которая получается -з уравнения (9), если переписать его в размерном виде. Если считать -го величина C_0' хотя бы на порядок меньше, чем в системе германий — -аз [9], т. е. $C_0' = 6 \cdot 10^{-13}$ см^4/сек, то в формуле (23) можно опустить все -лены, содержащие константу C_0'. Ток насыщения соответственно будет

$$j_{нас} = -n_i^2 D_+ e^2 u_- \frac{\rho}{L} \left(1 + \frac{m}{r} \right) \quad (\rho \text{ — удельное сопротивление}). \tag{24}$$

Сравнивая формулу (24) с данными Флина [4], который считает, что в его -пытах поверхностная рекомбинация несущественна, находим отношение -$m/r = 3$. Это означает, что в реакции на поверхности электрода потребляет-ся одна дырка и освобождаются три электрона. Возможно, что другие зна-чения коэффициента усиления по току, полученные, например, в работах [2,10]), обусловлены влиянием поверхностных эффектов. Это означает, что в -формуле (23) не всегда можно опускать члены, содержащие C_0', $C_0'/E_{к}^0$.

При токах, значительно меньших тока насыщения, в ряде работ, напри-мер [1, 3], наблюдалась логарифмическая зависимость потенциала от тока. -Экспериментальные данные находятся в согласии с результатами, даваемы-ми формулой (21) при условии, что $\beta = 1/2$.

Аналогичными вычислениями можно получить вольт-амперную харак-теристику для p-германия. Зависимость напряжения от тока опять дается -формулой (21), но уже без последнего члена, приводящего к насыщению -в n-германии.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
9 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. Turner, J. Electrcchem., 103, 252 (1056). [2] W. Brattain, G. Garrett, -ell. Syst. Techn. J., 34, 129 (1955). [3] Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалим--ик, ЖФХ, 32, 413, 1103 (1958). [4] J. B. Flynn, J. Electrochem., 105, 715 (1958). - К. В. Толпыго, И. Г. Заславская, ЖТФ, 25, 995 (1955). [6] K. Bohen--amf, H. J. Emgell, Zs. f. Electrochem., 61, 1184 (1957). [7] Ю. А. Вдовин, -. Г. Левич, В. А. Мамлин, Некоторые вопросы теоретической физики, М., -958. [8] Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, ДАН, 124, 350 (1959). - W. H. Brattain, J. Bardeen, Bell. Syst. Techn. J., 32, 1 (1953). [10] H. Ge--isher, F. Beck, Zs. phys. Chem., 13, 389 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ[Я]

М. И. ВИННИК, Н. Г. ЗАРАХАНИ, И. М. МЕДВЕЦКАЯ и Н. М. ЧИРКОВ

О РОЛИ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ В КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА

(*Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 26 II 1959*)

Гидролиз амидов и оксимов ускоряется кислотами и основаниями. При кислотном гидролизе упомянутых веществ наблюдается аномальная зависимость скорости реакции от кислотности среды. Так например, константы скорости гидролиза ацетамида ([1]), тиоацетамида ([2]), амида пропионовой кислоты ([3]) и ацетоксима ([4]) с увеличением концентрации кислоты-катализатора (HCl) возрастают до определенного значения, а затем падают. Для объяснения такого явления принимают ([2]), что при гидролизе лимитирующая стадия представляет собою бимолекулярную реакцию между протонизованной молекулой реагента и водой:

$$\mathrm{RCONH_2 + H^+ \rightleftarrows RCO\overset{+}{N}H_3};\qquad (1)$$

$$\mathrm{RCO\overset{+}{N}H_3 + H_2O \rightleftarrows M^* \xrightarrow{k_{\text{ист}}}}\ \text{продукт гидролиза}\qquad (2)$$

При таком механизме наблюдаемая константа скорости $k_{\text{эф}}$ будет равна

$$(k_{\text{эф}})_{\text{бим}} = k_{\text{ист}} \frac{k_{\mathrm{B}} a_{\mathrm{H^+}}}{1 + k_{\mathrm{B}} h_0} \frac{f_{\mathrm{B}} f_{\mathrm{H_2O}}}{f_{\mathrm{M^*}}} = k_{\text{ист}} k_{\mathrm{B}} \frac{C_{\mathrm{H_3O^+}}}{1 + k_{\mathrm{B}} h_0} \frac{f_{\mathrm{B}} f_{\mathrm{H_3O^+}}}{f_{\mathrm{M^*}}} f_{\mathrm{H_2O}},\qquad (3)$$

где h_0 — кислотность среды; f_{B}, $f_{\mathrm{M^*}}$, $f_{\mathrm{H_3O^+}}$ — коэффициенты активностей непротонизованного реагента, активированного комплекса и оксоний-иона соответственно.

Согласно изложенному выше механизму уменьшение наблюдаемой константы скорости при увеличении кислотности среды следует ожидать при значительной протонизации реагента ($k_{\mathrm{B}} h_0 \gg 1$), где h_0 возрастает быстрее, чем концентрация гидроксоний-ионов ($C_{\mathrm{H_3O^+}}$), если отношение коэффициентов активностей $f_{\mathrm{B}} f_{\mathrm{H_3O^+}} f_{\mathrm{H_2O}} / f_{\mathrm{M^*}}$ изменяется мало. Однако при помощи этого механизма невозможно количественно описать закономерности гидролиза амидов и оксимов в широком интервале концентраций кислоты-катализатора.

Как нам кажется, наблюдаемые зависимости константы скорости гидролиза амидов и оксимов от кислотности среды могут быть количественно объяснены, если предположить, что протонизованные формы реагентов способны связываться с анионом кислоты в недиссоциированную соль.

С целью выяснения роли солеобразования в кислотных процессах нами была изучена реакция гидролиза оксима циклогексанона при каталитическом воздействии соляной кислоты. Кинетика процесса изучалась спектрофотометрическим методом по уменьшению оптической плотности раствора циклогексаноноксима в соляной кислоте при λ 222 мμ.

Концентрация оксима в кислоте составляла $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л. При концентрациях HCl выше 0,1 моляльной процесс практически не обратим; в более разбавленных растворах HCl реакция обратима. Растворы продукта реакции — циклогексанона — в HCl не поглощают при λ 222 мμ. Это позволило определить соотношение равновесных концентраций оксима и циклогексанона по величинам начальной оптической плотности раствора D_0 и оптической плотности при окончании процесса D_∞. Относительно оксима реак-

ия мономолекулярна. При заметной обратимости кинетические кривые исываются уравнением учитывающим, мономолекулярность гидролиза сима и бимолекулярость процесса образоания оксима из циклоксанона и гидроксилмина.

На рис. 1 представена типичная кинетиеская кривая (зависиость текущей оптичесой плотности D от ремени t) и ее огарифмическая анаорфоза (зависимость $\frac{(D_0^2/D_\infty - D)}{(D_0 - D_\infty)}$ от t), где читывается обратиость процесса.

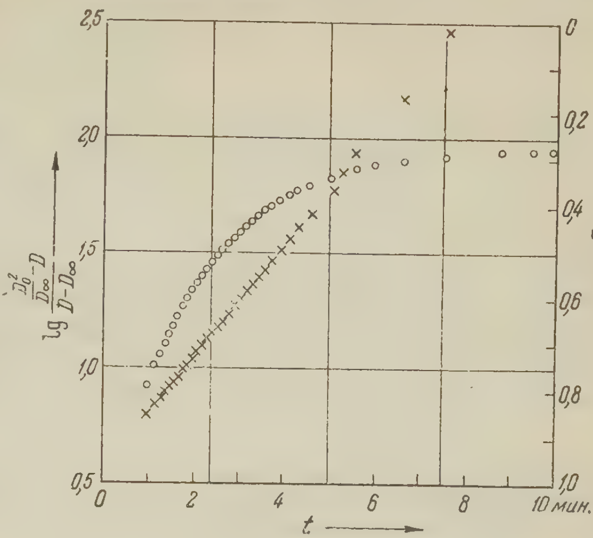


Рис. 1. Кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза гидролиза циклогексаноноксима в среде соляной кислоты

В табл. 1 и на рис. 2 редставлены полученые экспериментальные анные, из которых идно что при измении концентрации HCl онстанта скорости гидролиза $k_{эф}$ проходит через максимум. Для растворов HCl выше 0,05 молального справедливо соотношение:

$$k_{эф} \frac{a_{HA}}{h_0} = \text{const}. \qquad (4)$$

Таблица 1

онстанты скорости гидролиза циклогексаноноксима $k_{эф}$ и обратной реакции k_2 при различных концентрациях соляной кислоты и $T = 25°$

олальность HCl	$k_{эф}$, мин.$^{-1}$	k_2, л/моль·мин	H_0	$\lg a_{HCl}$	$\lg k_{эф} \times \frac{a_{HCl}}{h_0}$
$5 \cdot 10^{-4}$	0,125	925	3,30	—6,60	—
$9,3 \cdot 10^{-4}$	0,171	614	3,03	—6,06	—
$,71 \cdot 10^{-3}$	0,291	246	2,43	—4,86	—
$,65 \cdot 10^{-3}$	0,330	181	2,33	—4,66	—
$,57 \cdot 10^{-3}$	0,330	190	2,25	—4,50	—
$,52 \cdot 10^{-3}$	0,330	81	2,19	—4,38	—
$,54 \cdot 10^{-3}$	0,307	—	2,10	—4,22	—
$,64 \cdot 10^{-2}$	0,159	—	1,49	—2,81	—2,12
$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,112	—	1,05	—2,23	—2,13
0,245	$4,57 \cdot 10^{-2}$	—	0,68	—1,43	—2,09
0,927	$1,41 \cdot 10^{-2}$	—	—0,03	—0,27	—2,15
1,940	$7,25 \cdot 10^{-3}$	—	—0,475	0,575	—2,02
4,03	$2,82 \cdot 10^{-3}$	—	—1,16	1,70	—2,01
5,43	$1,82 \cdot 10^{-3}$	—	—1,605	2,32	—2,02

Примечание. Значения a_{HCl} взяты из книи [5], а величины H_0—из [6].

Если ионизованная форма оксима находится в равновесии с солью:

$$R\overset{+}{N}OH_2 + A^- \rightleftarrows R\overset{+}{N}OH_2 \cdot A^-$$
(соль),

то в растворе в общем случае реагирующее вещество должно находиться в трех формах: неионизованной RNOH, ионизованной $R\overset{+}{N}OH_2$ и соли. Соотношение между концентрациями этих форм определяется кислотностью среды h_0 и активностью аниона a_{A^-} соляной кислоты. Обозначив онстанту ионизации через $k_B = \frac{a_{RNOH} a_{H^+}}{a_{R\overset{+}{N}OH_2}}$ и константу солеобразования через $_c = \frac{a_{R\overset{+}{N}OH_2} a_{A^-}}{a_{соли}}$, можно выразить концентрацию ионизованной формы окима таким образом:

$$C_{RNOH_2^+} = \frac{C_0}{1 + k_B \frac{f_{RNOH_2^+}}{a_{H^+} f_{RNOH}} + a_{A^-} \frac{f_{RNOH_2^+}}{k_c f_{соли}}} = \frac{C_0}{1 + \frac{k_1}{h_0} + \frac{a_{HA}}{k_c h_0} \frac{f_{RNOH}}{f_{соли}}}, \qquad (5)$$

где $a_{\text{HA}} = a_{\text{H}^+}a_{\text{A}^-}$ — термодинамическая активность кислоты; $C_0 =$ $= C_{\text{RNOH}^+} + C_{\text{R}\overset{+}{\text{N}}\text{OH}_2} + C_{\text{соли}}$.

Соотношение коэффициентов активностей двух незаряженных частиц — оксима f_{RNOH} и соли $f_{\text{соли}}$, по-видимому, не должно изменяться концентрацией кислоты. Обозначи

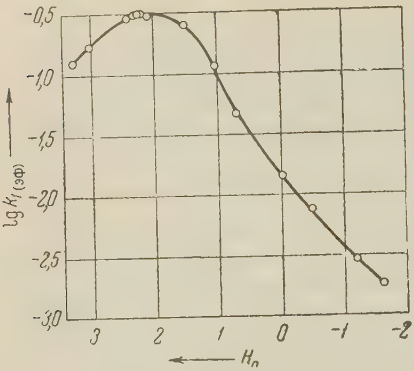
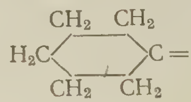


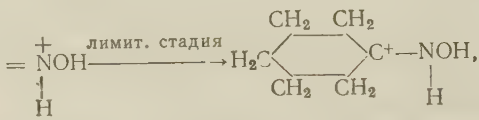
Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости гидролиза циклогексаноноксима от функции кислотности среды

$\frac{k_c f_{\text{соли}}}{f_{\text{RNOH}}} = k'_c$, получим, что

$$C_{\text{BH}^+} = \frac{C_0}{1 + \frac{k_{\text{B}}}{h_0}\frac{a_{\text{HA}}}{k'_c h_0}}. \qquad (6$$

Для лимитирующей стадии гидро лиза оксимов мыслимы два варианта мономолекулярный и бимолекулярный Если лимитирующая стадия пред ставляет собой мономолекулярный процесс изомеризации иона:





то для эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ будет справедливо уравнение

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{ист}} \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{B}}}{h_0} + \frac{a_{\text{HA}}}{k'_c h_0}} \frac{f_{\text{BH}^+}}{f_{\text{M}^*}}. \qquad (7)$$

Если лимитирующая стадия представляет собою бимолекулярную реакцию между ионом $\text{R}\overset{+}{\text{N}}\text{OH}_2$ и молекулой воды, то

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{ист}} \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{B}}}{h_0} + \frac{a_{\text{HA}}}{k'_c h_0}} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{BH}^+}}{f_{\text{M}^*}}. \qquad (8)$$

При мономолекулярном механизме активированный комплекс не отличается по составу от протонизованной формы оксима, и их коэффициенты активностей должны быть одинаковыми. Приняв $f_{\text{BH}^+} = f_{\text{M}^*}$, получим

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{1 + \frac{k_{\text{B}}}{h_0} + \frac{a_{\text{HA}}}{k'_c h_0}}. \qquad (9)$$

Если $|1 + k_{\text{B}}/h_0 \ll a_{\text{HA}}/k'_c h_0|$, получаем зависимость:

$$k_{\text{эф}} \frac{a_{\text{HA}}}{h_0} = k_{\text{ист}} k'_c. \qquad (10)$$

При бимолекулярном механизме активированный комплекс включает протонизованную молекулу оксима и молекулу воды. Так как активиро ванный комплекс не отличается по заряду от ионизованной формы, т есть основание принять, что f_{BH^+} и f_{M^*} будут изменяться одинаковым образом при изменении кислотности среды. В таком случае при услови $|1 + k_{\text{B}}/h_0 \ll a_{\text{HA}}/k'_c h_0|$ должно было бы иметь место $a_{\text{HA}} k_{\text{эф}}/h_0 a_{\text{H}_2\text{O}} = k'_c k_{\text{ист}}$

Как видно из табл. 1, экспериментальные данные хорошо укладыва ются в уравнение (10), где предполагается мономолекулярность лимити

ющей стадии. Из уравнения (9) следует, что максимальное значение будет наблюдаться при кислотности среды h_0, где

$$\frac{k_B}{h_0^2} - \frac{1}{k'_c}\frac{da_{HA}}{dh_0} + \frac{a_{HA}}{k'_c h_0^2} = 0. \qquad (11)$$

Максимальное значение константы скорости гидролиза оксима наблю-тся в интервале моляльностей HCl $\sim 4{,}6 \cdot 10^{-3} - 6{,}5 \cdot 10^{-3}$, где $a_{HA} = h_0^2$. позволяет упростить внение (11), связыва-ее k_B и k'_c: $k_B k'_c = (h_0)^2_{max}$.

После подстановки чения k_B в уравнение получаем

$$(k_{эф})_{max} = \frac{k_{ист}}{1+2h_0/k'_c} = 0{,}33 \text{ мин}^{-1}. \qquad (12)$$

к как в данном слу-е максимум размыт, я расчета взято зна-ние $(h_0)_{max} = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$. Из уравнений $k'_c k_{ист} = 1 \cdot 10^{-2}$ и (12) были числены величины $= 1{,}9 \cdot 10^{-2}$; $k_{ист} = 0{,}52$ мин.$^{-1}$ и $k_B = 1{,}6 \cdot 10$ ($pk_B = 2{,}8$).

Таблица 2

Константы скорости гидролиза циклогексаноноксима в смесях HCl с NaCl и LiCl

Моляльность HCl	Моляльность соли	$k_{эф}$, мин$^{-1}$	Активность HCl, a_{HCl}	H_0	$\lg k_{эф} \times \frac{a_{HCl}}{h_0}$
Смесь с NaCl					
1,0411	3,0274	$9{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,89	−0,23	−1,99
1,0411	4,325	$7{,}24 \cdot 10^{-3}$	5,28	−0,47	−1,89
1,0411	3,089	$6{,}12 \cdot 10^{-3}$	8,61	−0,61	−1,89
1,0411	4,6136	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	22,61	−0,94	−1,91
0,1857	0,9943	$4{,}28 \cdot 10^{-2}$	0,124	0,50	−1,77
0,1888	3,0448	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	0,772	0,19	−1,53
Смесь с LiCl					
1,0411	2,9946	$4{,}44 \cdot 10^{-3}$	13,12	−0,74	−1,975

Примечание. Значения H_0 растворов HCl с NaCl и LiCl определены нами. В качестве индикатора применялся *o*-нитроанилин. Активности a_{HCl} в этих растворах рассчитаны по формуле Хюккеля с использованием данных работы Хавкинса ([7]).

Если гидролиз оксимов протекает по бимолекулярному механизму, то дновременно должно оправдываться соотношение $\frac{a_{H_2O} f_{RNOH}}{f_{M^*}} = \text{const}$, что, о-видимому, маловероятно.

Для подтверждения гипотезы о возможности превращения протонизо-анной формы оксима в недиссоциированную соль были проведены опыты о гидролизу $C_6H_{10}NOH$ в растворах HCl с добавками NaCl и LiCl. Ре-ультаты этих опытов представлены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, добавки NaCl и LiCl к HCl, приводящие к величению активности аниона, понижают скорость гидролиза. И в дан-ом случае справедливо соотношение $k_{эф} a_{HA}/h_0 = \text{const}$.

На основании полученных данных можно заключить, что солеобразо-ание является вредным в кислотно-каталитических процессах, так как но приводит к уменьшению концентрации реакционноспособной формы еагента. Лимитирующей при гидролизе оксима циклогексанона является тадия изомеризации протонизованной формы.

Поступило
20 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Euler, A. Olander, Zs. phys. Chem., **131**, 107 (1928); T. W. J. Taylor, Chem. Soc., **1930**, 2741. [2] D. Rosental, J. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **79**, 84 (1957). [3] B. S. Rabinovitch, C. A. Winkler, Canad. J. Res., **20**, № 5, (1942). [4] A. Olander, Zs. phys. Chem., **129**, 1 (1927). [5] Г.-Н. Льюис . Рендалл, Химическая термодинамика, Л., 1936. [6] М. И. Винник, Н. Круглов, Н. М. Чирков, ЖФХ, **30**, 827 (1956). [7] J. E. Hawkins, Am. Chem. Soc., **54**, 4480 (1932).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ[Я]

Л. А. КОЧАНОВА, И. А. АНДРЕЕВА и Е. Д. ЩУКИН

О ХРУПКОМ РАЗРЫВЕ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 II 1959)

Нами были описаны ([1-4]) закономерности разрушения монокристалло[в] чистого цинка по плоскости спайности (0001) и сформулировано услови[е] постоянства произведения нормальных и скалывающих напряжений п[ри] хрупком разрыве:

$$p_c \tau_c = \text{const} = K^2; \quad K = \gamma (G\sigma/L)^{1/2}; \quad P_c = K (\sin^3 \chi_1 \cos \chi_1)^{-1/2},$$

где G — модуль сдвига, σ — удельная свободная поверхностная энерги[я], L — максимальная величина области локализации незавершенных сдвиго[в] (порядка диаметра монокристалла), P_c — истинное растягивающее напря[-] жение, χ_1 — угол между осью образца и плоскостью (0001) при разрыв[е]. Безразмерный коэффициент γ для монокристаллов цинка при —196° со[-] ставляет около 0,4; такое же значение γ мы получаем, используя данны[е] ([5,6]). По-видимому, этот коэффициент сохраняет примерно то же значени[е] и при комнатной температуре.

Таблица 1

Чистота цинка	Диаметр образцов L_0, мм	$K = (P_c\sqrt{\sin^3 \chi_1 \cos \chi_1})_{\text{средн.}}$, Г/мм² неамальгамиров. при —196 °C	амальгамиров. при 20 °C	a_0, %	$\frac{a_0}{a_0'}$	$f = \frac{K'^2L_0}{K^2L_0'}$ при —196°
Zn—99,999%	0,9=L'_0	209=K'	92	6—7=a'_0	1	1
Zn—99,99%			97			
Zn+0,2% Cd	0,54	316	153	3	~0,5	0,72
Zn—техн.	0,9	263	124	2—3	~0,4	0,63
Zn+0,5% Cd	0,54	381	230	2	~0,3	0,50

Монокристаллы цинка, покрытые пленкой ртути, вследствие значи[-] тельного понижения σ становятся хрупкими уже при комнатной темпера[-] туре ([1-4, 7-11]); при этом K падает более чем вдвое, что соответствует уменьшению σ примерно до 200 эрг/см².

Примеси значительно изменяют пластичность и прочность кристаллов[;] несомненный интерес представляет поэтому сравнение условий хрупкого разрыва монокристаллов различной чистоты. В данной работе использован чистый цинк с содержанием основного металла 99,999 и 99,99%, техниче[-] ский цинк и цинк, легированный кадмием. Сплавы, содержащие 0,2 и 0,5 вес. % кадмия, приготовлялись из цинка чистоты 99,99%. Для точного определения концентраций кадмия применялся полярографический анализ, который показал соответственно 0,20 и 0,45 вес. % кадмия. Монокристаллы различной ориентации выращивались методом зонной кристаллизации ([12, 13]); разрыв образцов производился на приборе Поляни при скорости растя[-] жения 10—15% мин$^{-1}$.

Обнаружено, что закономерности хрупкого разрушения монокристал[-] лов чистоты 99,99% хорошо воспроизводятся и на монокристаллах боле[е] тщательной очистки, и на легированных кристаллах как для неамальгами[-] рованных образцов при —196°, так и для покрытых ртутью образцов пр[и]

°. Значения величины K для всех исследованных случаев приведены в табл. 1. качестве примера на рис. 1 приведены данные для образцов Zn 99,999% Zn 99,99%, показавших полное совдение результатов (далее мы объедием эти образцы общим названием чисй цинк); кривые построены в соответствии с условием $p_c \tau_c = \mathrm{const}$, т. е. ражают функцию $K(\sin^3 \chi_1 \cos \chi_1)^{-1/2}$ я $K = 209$ Г/мм² (кривая *а*) и $K =$ 95 Г/мм² (кривая *б*).

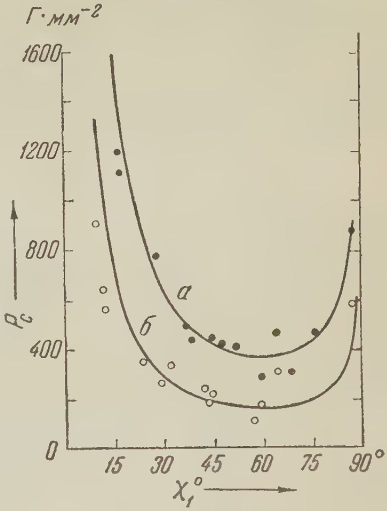


Рис. 1. Истинные значения разрывных напряжений p_c для монокристаллов чистого цинка при различных ориентировках χ_1 в момент разрыва: *а* — неамальгамированные образцы при —196°; *б* — амальгамированные образцы при 20°

С переходом к амальгамированным разцам величина K падает в средм несколько больше чем в два раза, — о отвечает примерно 4-кратному (или сколько большему) понижению σ. Погая $G = 3 \cdot 10^{11}$ дн/см² и $\sigma = 10^3$ эрг/см² я чистых монокристаллов цинка с диаетром 0,9 мм, разорванных в жидком оте, находим $\gamma = 0{,}36$.

Из табл. 1 следует также, что с величением количества примесей K зрастает. Поскольку условие $p_c \tau_c = K^2$ связано с представлением о формировании незавершенных локальных двигов в процессе пластического тения, различия в величине K для бразцов чистого и легированного цинка следует сопоставить с различиями в их деформационных кривых. На рис. 2 приведены значения скалывающих напряжений τ для бразцов чистого цинка; стрелками отмечены точки, соответствующие

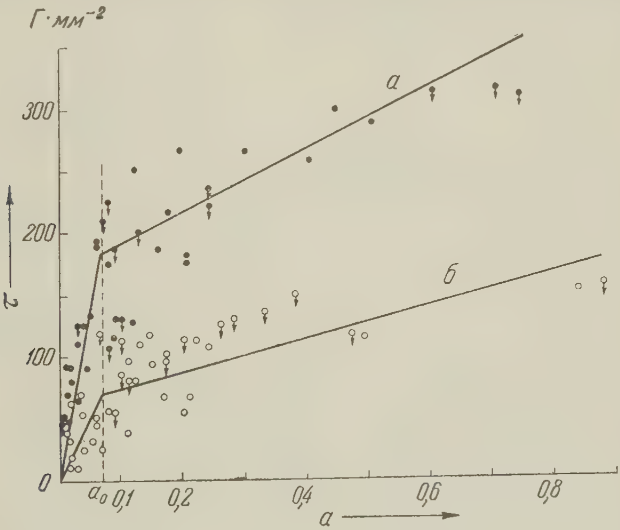


Рис. 2. Зависимость скалывающих напряжений τ от кристаллографического сдвига a для монокристаллов чистого цинка: *а* — неамальгамированные образцы при —196°; *б* — амальгамированные образцы при 20°

моменту разрыва, т. е. те точки, которые нанесены на рис. 1 (бо́льшим предельным сдвигам a_c отвечают кристаллы с меньшим углом χ_1, м. ([1])); сплошные линии соответствуют усредненной форме кривых $\tau(a)$.

Рис. 2 показывает, что характерному излому деформационных кривых («пределу текучести») для кристаллов чистого цинка при данных условиях опытов отвечает сдвиг $a_0 \sim 0{,}06 - 0{,}07$; отмеченные стрелками точки разрыва кристаллов лежат при бо́льших значениях a. Можно предположить, что излом кривой $\tau(a)$ обусловливается изменением в характере сдвигообразования ([4,11]): высокий коэффициент упрочнения при $a < a_0$ связан с формированием и ростом незавершенных сдвигов (дислокационных скоплений); при этом параметр L быстро возрастает до некоторой величины порядка диаметра кристалла, тем большей, чем больше сдвиг a_0; после достижения определенного τ препятствия сдвигообразованию становятся преодолимыми, рост величины незавершенных сдвигов приостанавливается и величина L меняется значительно медленнее, что и обусловливает постоянство K для разрыва монокристалла в широком диапазоне ориентировок.

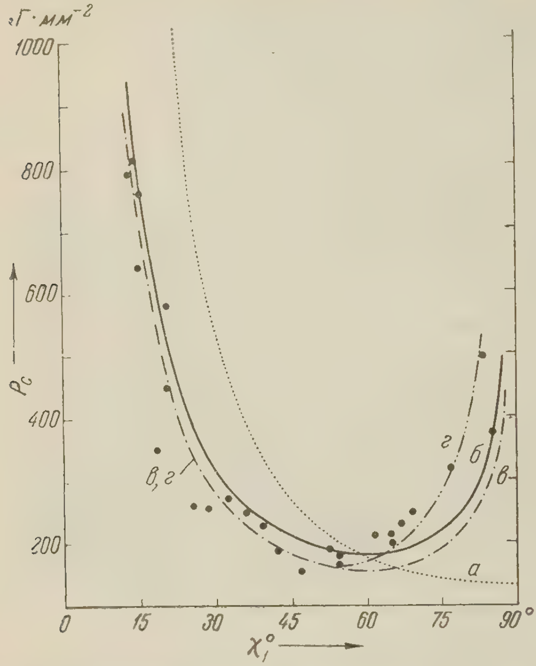


Рис. 3. Значения истинных напряжений P_c при разрыве в жидком азоте по плоскости базиса различно ориентированных монокристаллов цинка с диаметром 6 мм при одном действующем направлении скольжения по данным ([5])

Значения сдвига a_0 для чистых и легированных образцов цинка приведены в табл. 1 (значения a_0 для амальгамированных и не покрытых ртутью образцов одинаковой чистоты примерно совпадают). С увеличением степени легирования (и ростом упрочнения) a_0 падает. Можно считать, что эффективное значение L, характеризующее степень неоднородности сдвигообразования, непосредственно связано с величиною a_0; предположим, как и ранее, что для монокристаллов чистого цинка L достигает диаметра образца L_0; тогда, вводя для обозначения образцов чистого цинка индекс штрих, запишем зависимость L от a_0 в виде $L = f(a_0/a_0')\,L_0$, причем $f(1) = 1$. Сопоставляя выражения $K' = \gamma\,[G\sigma/L_0']^{1/2}$ и $K = \gamma\,[G\sigma/f\,(a_0/a_0')L_0]^{1/2}$, имеем для величины безразмерной функции f содержащее лишь экспериментальные данные определение: $f = (K'/K)^2\,L_0'/L_0$. Значения f приведены в табл. 1; зависимость f от a_0/a_0' передается функцией $f \approx (a_0/a_0')^{1/2}$, впрочем, при столь ограниченном числе приближенно оцененных экспериментальных точек названную форму зависимости нельзя считать окончательно установленной.

В свете изложенного особый интерес представляет анализ данных Деруиттера и Гриноу (рис. 3). Кривая *б* рис. 3 проведена нами, исходя из условия $p_c\tau_c = K^2$, причем в качестве $K = 104$ Г/мм² взята средняя величина $P_c(\sin^3\chi_1\cos\chi_1)^{1/2}$ для всех 25 экспериментальных точек. В целом эта кривая удовлетворительно передает расположение экспериментальных точек (для сравнения проведена кривая *а*, отвечающая закону Зонке $p_c = \mathrm{const}$, т. е. $P_c = \mathrm{const}/\sin^2\chi_1$, где в качестве $\mathrm{const} = 135$ Г/мм² взято среднее из всех экспериментальных значений $P_c\sin^2\chi_1$); однако при $\chi_1 > 60°$ экспериментальные точки лежат заметно выше кривой *б*. Объяснение этому отклонению можно найти, исходя из анализа данных ([5]

I предельных сдвигов a_c, предшествовавших разрыву тех же 25 кри-
ллов (рис. 4); для 8 кристаллов с большими χ_1 предельные сдвиги при данных условиях опытов весьма малы — меньше величины 0,05 — 16 $\sim a_0'$, — в этой области значений a_c естественно ожидать роста K с еньшением a_c.

Кривая *в* рис. 3 проведена, как и кривая *б*, исходя из условия $p_c\tau_c^2 = K^2$, но в качестве величины K взято $K' = 91$ Г/мм², являющееся дним лишь для 17 левых точек при $\chi_1 < 60$. конец, кривая *г* при $a_c > a_0'$ совпадает с ивой *в* (т. е. $K = K'$), тогда как при $< a_0'$ $K = K'/f^{1/2}$, где в качестве f по аналогии с табл. 1 принята функция $f = (a_c/a_0')^{1/2}$; чения $a_c(\chi_1)$ взяты по усредненной кривой, оведенной на рис. 4. Кривая *г* рис. 3 хорошо впадает с экспериментальными точками во ем исследованном диапазоне ориентировок.

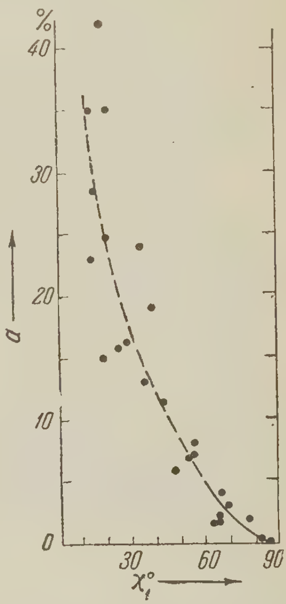


Рис. 4. Экспериментальные значения предельных деформаций до разрыва a_c для различно ориентированных монокристаллов цинка по данным ([5]); усредненная кривая проведена нами

Итак, при разрыве монокристаллов цинка плоскости спайности очень большая роль инадлежит предшествующей пластической формации, в ходе которой неоднородности зигообразования и связанные с ними концентрации напряжений подготавливают зародыши зрушения — микротрещины. Если пластическая формация не слишком мала, то формирование неоднородностей можно считать в основм законченным, — тогда хорошо выполняется ловие $p_c\tau_c = \mathrm{const} = K^2$, причем значения K м выше, чем меньше области локализации их неоднородностей, т. е. чем более однородно вигообразование (при легировании). Величина возрастает также, если предшествующие разву сдвиги очень малы (процесс формирования днородностей не закончен); это может иметь сто при больших χ_1.

Условие $p_c\tau_c = K^2$ справедливо как для разва неамальгамированных монокристаллов цин- различной чистоты при пониженных температурах, так и для разрыва альгамированных образцов при комнатной температуре; в последнем учае благодаря большому понижению σ значения K падают вдвое или сколько больше.

Авторы глубоко признательны В. И. Лихтману за ценные советы и изменный интерес к данной работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Л. С. Брюханова, ДАН, **120**, 7 (1958). [2] В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Шукин, А. Ребиндер, ДАН, **116**, 769 (1957). [3] Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, АН, **124**, 307 (1959). [4] В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. физ. наук, , 213 (1958). [5] A. Deruyttére, G. B. Greenough, J. Inst. Metals, 84, № 9, 7 (1955—56). [6] Е. Шмид, В. Боас, Пластичность кристаллов, М., 1938. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 1278 956). [8] П. А. Ребиндер, Новые проблемы физико-химической механики. Докл. пост. коллоквиуме по твердым фазам переменного состава совм. с Моск. коллоидным коллоквиумом 26 I 1956 г.; П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, **11**, 1284 957). [9] Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **20**, 645 (1958). Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН, **123**, 1068 (1958). [11] Е. Д. Щукин, АН, **118**, 1105 (1958). [12] В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, , 93 (1949). [13] В. Н. Рожанский, Н. В. Декартова, И. А. Бакеева, из. мат. и металловед., **4**, в. 3 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

ТЗА ЧЮАН-СИНЬ и З. А. ИОФА

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ АДСОРБИРОВАННЫХ АНИОНОВ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

(*Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 III 1959*)

Согласно теории замедленного разряда (1) уравнение для перенапряже-ния выделения водорода из кислых растворов имеет вид:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln [H_3O^+] + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_{10} + \mathrm{const}, \qquad (1)$$

где ψ_{10} — среднее значение потенциала на расстоянии одного ионного радиу-са от поверхности электрода (потенциал «внешнего гельмгольцевского слоя»

В работе (2) была сделана попытка сравнить кривые перенапряжения с электрокапиллярными кривыми в тех же растворах. Было найдено, что в качественном согласии с указанным выше уравнением (1) галоидные анионы Cl^-, Br^- и J^- понижают перенапряжение водорода на ртути в об-ластях малых поляризаций, и примерно в той же области потенциалов они понижают пограничное натяжение на границе ртуть — раствор. Однако отклонение от прямолинейного течения η, $\lg i$ кривой и начала снижения перенапряже-ния наблюдались при

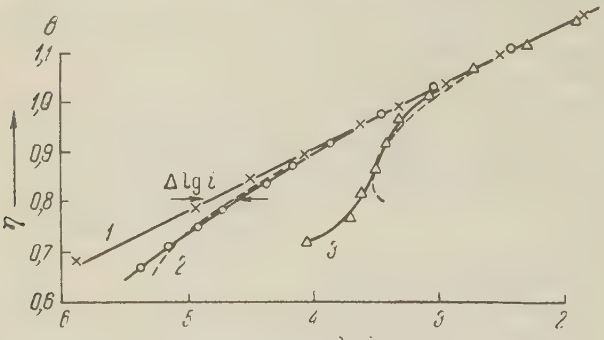


Рис. 1. Кривые перенапряжения в растворах: *1*—1 *N* HCl + 2*N* KCl, *2*—1 *N* HCl + 2 *N* KBr, *3* —1 *N* HCl + + 2 *N* KJ

значительно более отрицательных потенциалах, чем потенциалы начал расхождения соответствующих электрокапиллярных кривых с электро-капиллярными кривыми раствора, не содержащего поверхностноактив-ных анионов. Было сделано предположение, что несовпадение потен-циалов десорбции этих анионов, определенных по двум методам, объяс-няется тем, что малая величина адсорбции, не обнаруживаемая еще по элект-рокапиллярным кривым, уже может вызывать заметное снижение перена-пряжения.

В настоящее время, в результате усовершенствования техники измере-ния, мы располагаем более чувствительным методом изучения строения двой-ного слоя, а именно, методом измерения дифференциальной емкости. По-этому интересно было уточнить наши сведения о влиянии адсорбции анионо на перенапряжение водорода с помощью этого метода.

На рис. 1 приведены кривые водородного перенапряжения в кислых ра-творах, содержащих KCl, KBr и KJ. Эти кривые были получены на капел

…ом электроде при 20° по методике, описанной в работе [3]. На рис. 2 приведены кривые дифференциальной емкости, полученные с теми же растворами на ртутном капельном электроде по методике [4]. Так как в кислых растворах при достаточно отрицательных потенциалах начинается выделение водорода и система обнаруживает проводимость в переменном токе, то в этой области потенциалов истинное значение емкости двойного слоя вычислялось по формуле

$$C_{\text{ист}} = \frac{C_{\text{м}}}{1 + 4\pi^2 f^2 C_{\text{м}}^2 (R_{\text{м}} - R_{\text{р}})^2},$$

где $C_{\text{м}}$ и $R_{\text{м}}$ — значения емкости и сопротивления, полученные непосредственно при помощи моста, в котором стандартные магазины емкости и сопротивления соединены последовательно; f — частота применяемого переменного тока и $R_{\text{р}}$ — суммарное сопротивление капилляра и раствора.

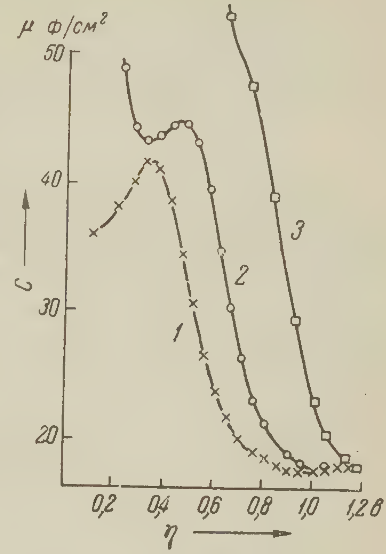


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в тех же растворах (см. рис. 1), частота 5000 гц

Сравнение кривых перенапряжения и емкости показывает, что дифференциальная емкость более чувствительна к адсорбции анионов, чем пограничное натяжение и чем величина перенапряжения. Расхождение кривых дифференциальной емкости делается заметным при более отрицательных потенциалах, чем расхождение кривых перенапряжения. Как будет показано ниже, для выяснения влияния структуры двойного слоя на кинетику электрохимических процессов целесообразно использовать не величину пограничного натяжения или дифференциальной емкости, а величину плотности заряда ε.

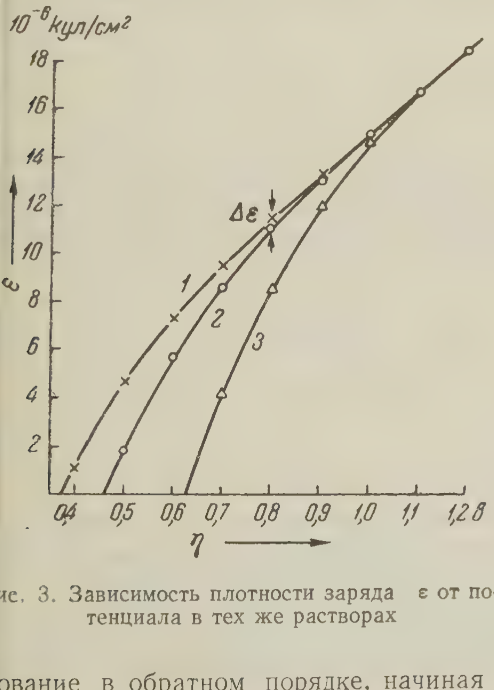


Рис. 3. Зависимость плотности заряда ε от потенциала в тех же растворах

Для вычисления ε мы пользовались сначала значениями $\varphi_{\varepsilon=0}$, найденными из электрокапиллярных кривых этих же растворов. Но полученные таким путем величины ε для трех растворов отличались друг от друга примерно на 1—2% при $\eta = 1{,}2$ в, где кривые емкости сходятся. Такое расхождение вызвано неточностью определения $\varphi_{\varepsilon=0}$ методом электрокапиллярных кривых, поэтому мы взяли среднее значение ε при $\eta = 1{,}2$ в в качестве постоянной интегрирования для всех трех растворов и произвели интегрирование в обратном порядке, начиная с $\eta = 1{,}2$ в. Зависимость ε от потенциала приведена на рис. 3.

Между ходом кривых ε, η и η, $\lg i$ имеется удовлетворительное согласие. В тех областях потенциалов, в которых кривые ε, η практически

прямолинейны, кривые η, $\lg i$ тоже прямолинейны. В растворе KCl пр молинейный ход сохраняется в исследованном интервале потенциало Потенциалы, при которых начинается отклонение от прямолинейного х да в растворах KBr и KJ, в обоих случаях одинаковы (—0,95 в для K и —1,05 в для KJ).

В области потенциалов, в которой адсорбция анионов еще не оче велика, было найдено эмпирическое отношение:

$$\left(\frac{\Delta \lg i}{\Delta \varepsilon}\right)_\eta \approx 0{,}5, \quad (2)$$

где $\Delta \lg i$ и $\Delta\varepsilon$ — отклонение $\lg i$ и ε от соответствующих величин, опр деленных в растворе KCl при том же потенциале, ε выражено в μкул/см (см. рис. 1 и 3). На рис. 1 рядом с опытными кривыми (сплошны кривые) приведены значения $\lg i$, вычисленные из соотношения $\Delta \lg i = 0{,}5\ \Delta\varepsilon$ (пунктирные кривые). Как видно, вычисленные кривые удо летворительно совпадают с опытными, пока $\eta < 0{,}70$ в в случае KBr $\eta < 0{,}85$ в в случае KJ.

Соотношение (2) нетрудно вывести из уравнения (1) и элементарны представлений о строении двойного слоя.

Из уравнения (1) мы получаем:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \psi_{10}}\right)_\eta = -\frac{(1-\alpha)F}{2{,}3\,RT}. \quad (3)$$

Пока адсорбция анионов мала, мы можем без серьезной ошибки счи тать, что электрическое поле в плотной части двойного слоя определяетс только величиной ε на поверхности электрода, и получаем:

$$\varepsilon = C_\text{г}(\varphi - \psi_{10}), \quad (4)$$

где $C_\text{г}$ — емкость внешнего гельмгольцевского слоя в отсутствие адсорб ции анионов. Из (4) следует:

$$\left(\frac{\partial \psi_{10}}{\partial \varepsilon}\right)_\eta = -\frac{1}{C_\text{г}}. \quad (5)$$

Так как емкость при отсутствии адсорбции анионов в рассматривае мом интервале потенциалов мало изменяется с потенциалом, то величину $C_\text{г}$ можно отождествить с дифференциальной емкостью внешнего гельм гольцевского слоя. Последняя в растворах указанной концентрации почти не отличается от емкости двойного слоя, в целом. Из (3) и (5) следует:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \varepsilon}\right)_\eta = \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \psi_{10}}\right)_\eta \left(\frac{\partial \psi_{10}}{\partial \varepsilon}\right)_\eta = \frac{(1-\alpha)F}{2{,}3RTC_\text{г}}. \quad (6)$$

Подставляя в (5) $C_\text{г} = 18$ μф/см^2 и $\alpha = 0{,}5$, получаем:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \varepsilon}\right)_\eta \approx 0{,}5. \quad (7)$$

Когда адсорбция анионов становится более сильной, ψ_{10} определяется не только величиной ε на поверхности электрода, но и зарядом адсорбированных анионов, уравнение (3) становится поэтому неправильным. Однако, по последним данным Грэма ([5]), в случае KJ, когда $|\varepsilon| > 10$ μкул/см^2 ($\eta > 0{,}85$ в), адсорбированные анионы лежат еще далеко от поверхности электрода, и наше допущение, по-видимому, еще справедливо в качестве первого приближения.

Из сказанного выше видно, что влияние адсорбции галоидных анионов на перенапряжение водорода можно количественно связать с измене-

нием заряда поверхности ε. Поэтому результаты измерений перенапряжения следует сопоставлять со значениями ε, а не с пограничным натяжением или дифференциальной емкостью. Пограничное натяжение — результат интегрирования плотности заряда $\left(\sigma = \int \varepsilon\, d\varphi\right)$, недостаточно чувствительно к малому изменению структуры двойного слоя. Дифференциальная же емкость, представляющая собой производную величины ε, слишком чувствительна к небольшим изменениям структуры, которое еще не сказывается на поляризационной кривой.

В этих же растворах были сняты кривые η, $\lg i$ на большом стационарном ртутном катоде. Отсутствие петли гистерезиса на кривых при прямом и обратном ходе поляризации в области малых поляризаций свидетельствует о том, что адсорбция ионов J^- протекает быстро. Гистерезисная петля, обнаруженная в работе ([2]), была, возможно, вызвана примесью йода или ионов ртути в растворе.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы, оказанные при проведении и обсуждении данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Frumkin, Zs. phys. Chem., **A164**, 121 (1933). [2] З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, ЖФХ, **13**, 1105 (1939). [3] З. А. Иофа, А. И. Колычев, ЖФХ, **14**, 58 (1940); Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, ДАН, **125**, № 5 (1959). [4] D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **68**, 301 (1946); **71**, 2975 (1949). В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, **26**, 560 (1952). Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **32**, 2199 (1958). [5] D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4201 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИЯ

И. Н. КРЫЛОВ

О СТРОМАТОЛИТАХ УРАЛЬСКОГО РИФЕЯ

(*Представлено академиком Н. С. Шатским 16 I 1959*)

В последние годы появился ряд работ советских и иностранных геологов о стратиграфическом значении строматолитов. В серии Бельт (США) по характеру строматолитов выделяется 8 зон ([14]), в Конго строматолиты используются для выделения маркирующих горизонтов в докембрийских отложениях ([9]), имеются работы о распространении строматолитов в докембрии и нижнем палеозое Сибири с учетом новейших стратиграфических данных ([1],[4],[6],[8]). Из анализа этих работ можно сделать вывод, что строматолиты могут быть с успехом использованы как руководящие формы по крайней мере при региональных стратиграфических работах. Кроме того, сходство многих форм из одновозрастных отложений позволяет надеяться, что после дальнейшего изучения строматолиты можно будет использовать и для более широких сопоставлений.

Уральские строматолиты были описаны в 1939 г. В. П. Масловым, который сделал попытку определить с их помощью возраст древних немых свит Южного Урала. Несмотря на то, что в его руках были лишь разрозненные образцы, собранные в разное время различными геологами, В. П. Маслову удалось убедительно показать, что комплексы строматолитов из разных горизонтов отличаются один от другого и что уральские строматолиты очень похожи на строматолиты докембрия и кембрия Сибири и Китая.

В 1956—1957 гг. нами были собраны строматолиты из основных разрезов уральского рифея. Нижняя, бурзянская, серия была просмотрена по рр. Ай и Сатка и в Бакале; средняя, юрматинская, серия — по р. М. Инзер и у пос. Авзян, и верхняя, каратавская, серия — у пос. Кага, Тирлян и Инзер. Особое внимание уделялось проверке стратиграфического положения горизонтов, содержащих строматолиты, так что правильность привязки собранных образцов к той или иной свите сомнений не вызывает.

К сожалению, известняки и доломиты, слагающие строматолиты, сильно перекристаллизованы, и клеточных микроструктур обнаружить не удалось. Поэтому изучалась только форма строматолитовых образований.

Стратиграфия рифейских отложений общеизвестна ([2],[3],[5]). Выделяются четыре серии — бурзянская, юрматинская, каратавская и ашинская, представляющие собой отложения крупных седиментационных циклов. Строматолиты приурочены к карбонатным горизонтам в верхней части первых трех серий.

Бурзянская серия. В саткинской свите строматолиты были встречены в районе пос. Куваши и у г. Куса. Слои, слагающие строматолит, куполовидно изгибаясь, образуют нечеткие столбики толщиной в 5—6 см и высотой 30—50 см. Каждый слой, покрывающий столбик, опускается в межстолбиковую ложбинку и, не прерываясь, поднимается вверх, покрывая следующий столбик. Боковые стенки столбиков отсутствуют. В поперечном сечении столбики имеют овальную форму (см. рис. 1 *а*).

В бакальской свите, в пределах площади Бакальских рудников, имеются три горизонта, охарактеризованные строматолитами. В нижнебакальском

ризонте (г. Иркускан) в глинистых сланцах заключены крупные кара-эподобные тела — биогермы диаметром от 1—2 до 5—7 м и высотой до м. Они сложены тесно прилегающими один к другому строматолитовыми олбиками толщиной от 5—7 до 20—25 см и высотой от 10—15 см до — 1,2 м. Столбики сложены налегающими друг над другом куполовидно эгнутыми слоями-пластинами с соотношением высоты купола к его диа-

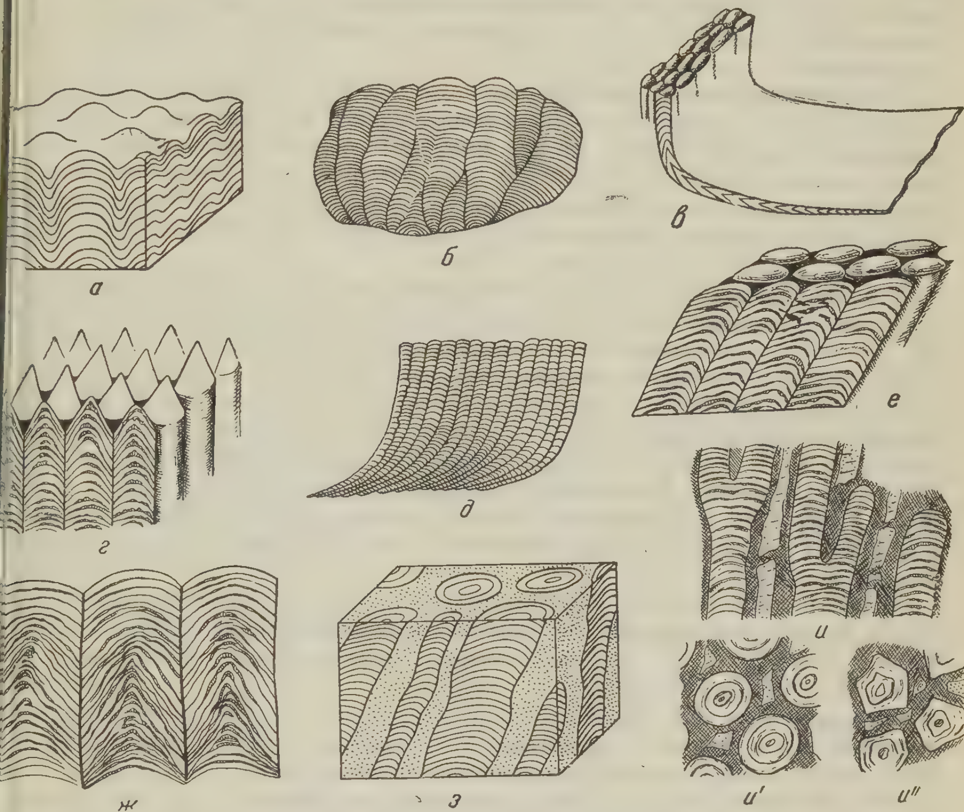


Рис. 1. Основные типы строматолитов Южного Урала. *а* — слоистые строматолиты саткинской свиты, *б* — крупные столбчатые формы из нижних горизонтов бакальской свиты, — плоские образования из основания конофитоновых биогермов, бакальская свита, *г* — снование конофитоновых столбчатых форм (бакальская свита), *д* — строматолиты верхних горизонтов бакальской свиты, *е*, *ж*, *з* — строматолиты авзянской свиты, *и*, *и′*, *и″* — ветвящиеся коллении миньярской свиты

иетру (степень выпуклости слоев) от 1 : 3 до 1 : 2. Боковые стенки слабо ыражены или отсутствуют, поперечное сечение округлое. По внешнему облику эти строматолиты близки к формам Collenia undosa Walc., Collenia ymmetrica Walc. (рис. 1 *б*).

В среднебакальском горизонте (г. Иркускан, г. Березовая, месторождение им. ОГПУ) встречаются сложно построенные строматолитовые биогермы диаметром от 10—15 до 100—120 м и высотой от 1—2 до 20—5 м. Они имеют в плане овальную форму, а в вертикальном сечении напоминают горизонтально лежащую, слегка сплющенную каплю. Основание акого биогерма сложено плоскими, напоминающими лепешки, строматолитовыми образованиями, наслоенными одно над другим. Длина их достигает —1,5 м, толщина 10—15 см (рис. 1 *в*). На них нарастают столбчатые троматолиты, слагающие основную часть биогерма. В нижней части столбики имеют толщину от 5 — 6 до 10 — 12 см и сложены выпуклыми пластинами-слоями, причем степень выпуклости непрерывно увеличивается верх по столбику. На высоте от 25 до 50 см над основанием столбика купо-

ловидно изогнутые пластины сменяются коническими. Острия конусов все направлены вверх. Увеличивается и толщина столбиков — до 30—35 Поперечное сечение круглое или овальное. Столбики отделяются один другого глинистыми примазками. Высота столбиков колеблется от 1 — до 7—8 м. Они тесно прижаты один к другому и в обнажениях похожи частоколы (рис. 1 *г*). В самой верхней части биогермов степень выпукло слоев снова уменьшается, конически изогнутые пластины сменяются ку ловидными, и каждый столбик оканчивается плоской или слабо выпукл «крышкой».

Эти строматолиты в нижней части могут быть определены как Colle frequens Walc., в верхней — Conophyton cylindricus Masl., но переход эт форм одна в другую совершенно постепенный и может быть прослежен в п делах каждого столбика. И плоские строматолитовые образования, и сто чатые формы являются стадиями развития единого строматолитового би герма. Следует отметить сходство в строении этих биогермов и строматол товых биогермов из серии Бельт США ([10]).

В сланцах верхнебакальского и буландихинского горизонтов встречаю ся линзы и невыдержанные прослои строматолитовых известняков длин до 10—15 м и толщиной 3—4 м. Они сложены тесно прижатыми од к другому столбиками, имеющими вид изогнутых, расширяющихся квер рожков толщиной от 1— 2 см в основании до 10—12 см в верхней част Столбики сложены куполовидно изогнутыми пластинами со степенью в пуклости от 1 : 3 до 1 : 2. Поперечное сечение столбиков овальное, бок вая стенка нечеткая. Угол наклона столбика к поверхности пласта у осн вания равен 30—40°, в верхней части 75—80°. Эти строматолиты близ к формам Collenia columnaris Fenton a. Fenton из серии Бельт Амери (рис. 1 *д*).

Ю р м а т и н с к а я с е р и я. В нижних горизонтах авзянской свит (р. М. Инзер) встречаются строматолиты со столбиками толщиной 15- 20 см и высотой до 2—3 м. Они сложены асимметрично куполовидно из гнутыми пластинами со степенью выпуклости от 1 : 2 до 1 : 3. Поперечн сечение овальное. Столбики отделяются один от другого глинистыми пр мазками. Угол наклона столбиков к основанию пласта равен 75—80 Эти строматолиты несколько напоминают Collenia frequens Walc. (рис. 1 *е* Тут же встречены строматолиты с толщиной столбиков 10—15 см и высот от 30—50 см до 1 м. Они сложены неровными узловатыми пластинам слоями с резко меняющейся в пределах каждого столбика степенью выпу лости слоев — от 1 : 2 до 1 : 1 и более. Поперечное сечение столбиков овал ное, боковая стенка нечеткая. Эти образования напоминают конофитон но имеют несколько своеобразный, отличный от бакальских форм обли (рис. 1 *ж*).

Кроме них, в авзянской свите (р. М. Инзер, пос. Авзян) встречены стр матолиты со столбиками толщиной от 5—6 до 20 см и высотой до 50 с Они сложены куполовидно изогнутыми слоями со степенью выпуклости о 1 : 2 (в узких столбиках) до 1 : 4 (в широких столбиках). Поперечное сеч ние столбиков круглое, боковая стенка отчетливая. Столбики разделяютс промежутками в 1—2 см, выполненными неслоистой вмещающей породой Столбики наклонены к поверхности пласта под углом от 30 до 70—80 (рис. 1 *з*).

К а р а т а в с к а я с е р и я. Миньярская свита (пос. Инзер, Кага Тирлян) содержит строматолиты со столбиками толщиной 5—6 см и высо той от 20—30 до 50—60 см, сложенными куполовидно изогнутыми слоям со степенью выпуклости 1 : 2 — 1 : 3. Характерным признаком этих стро матолитов является их ветвление: столбик увеличивается по толщине разделяется на два самостоятельных столбика. Выделяются две разновид ности этих строматолитов. Первые (Инзер, Кага) имеют столбики с округлы сечением и тонкой, не очень резко выраженной боковой стенкой; столбик разделяются промежутками, шириной 1—2 см, выполненными неслоисто

рбонатной породой (рис. 1 *и*). Столбики строматолитов второй разновид-сти (Тирлян) имеют многогранное, обычно пятиугольное поперечное сече-е и отчетливо выраженную боковую стенку; они разделены промежутками ириной до 3—5 см, выполненными неслоистой карбонатной породой іс. 1 *и*). Эти строматолиты можно определить как Collenia buriatica Masl. ни очень похожи на Gymnosolen ramsayi Gteim. с п.-о. Канин, но отли-ются значительно большими размерами.

Таким образом, каждая из трех серий уральского рифея характеризует-своим определенным комплексом строматолитов. Для бурзянской серии рактерны крупные примитивные коллении со столбиками, лишенными бо-вых стенок, и конофитоны типа Conophyton cylindricus Masl. В юрматин-юй серии наряду со своеобразными формами конофитонов появляются кол-нии со столбиками, достаточно четко отделяющимися от вмещающей по-ды. Каратавская серия характеризуется ветвящимися столбчатыми стро-толитами.

Подобное распределение строматолитов по разрезу рифейских отложений мечается и в других регионах. Конофитоны широко распространены в ниж-х горизонтах позднего докембрия в Сибири ([4]), Китае ([11]), Африке ([12], [13]). верхних горизонтах рифейских отложений отмечается развитие ветвящих-коллений с четко обособленными столбиками, описываемых различными торами как Collenia buriatica Masl. ([2],[8]), Gymnosolen ([15]), Collenia chihsien-Као ([11]). Имеющиеся у нас образцы строматолитов с Тимана (сборы Е. Раабен) и с Кильдина (сборы Б. М. Келлера) из верхних горизонтов кембрия представлены формами с четко обособленными стенками столби-в и могут сопоставляться со строматолитами каратавской серии Урала.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что строматолиты имеют страти-афическое значение для рифейских отложений восточной и северной окраин усской платформы и заслуживают самого тщательного и детального изу-ния.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Вологдин, Тр. Междуведомств. сов. по разраб. унифиц. стратигр. схем бири, Изд. АН СССР, 1958. [2] В. И. Драгунов, там же. [3] И. К. Коро-о к, там же. [4] К. В. Радугин, там же. [5] М. И. Гарань, О возрасте и ус-виях образования древних свит Западного склона Ю. Урала, М.—Л., 1946. [6] О. П. Го-инова, Э. А. Фалькова, Тр. БашГУ, 9, 1940. [7] Б. М. Келлер, Тр. ол. инст. АН СССР, 109, 1952. [8] В. П. Маслов, Проблемы палеонтологии, 5, 39. [9] L. Cahen, Bull. Géol. Soc. Belg., 55, № 6 (1946). [10] C. L. Fenton, A. Fenton, Bull. Géol. Soc. Am., 44, № 6 (1933). [11] C. S. Kao, Bull. Géol. c. China, 13, № 2 (1934). [12] N. Menchikoff, Bull. Géol. Soc. France, 16, № 5 946). [13] E. Polinard, Bull. Géol. Soc. Belg., 71, № 5—7 (1948). [14] R. Rezak, eol. surv. prof. paper, № 294-D (1957). [15] Steinmann, Bull. Géogr. Soc. Finn. (1911).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИ

Б. Г. ЛУТЦ

СТРАТИГРАФИЯ И ТЕКТОНИКА ЮЖНОЙ ЧАСТИ АНАБАРСКОГО МАССИВА

(*Представлено академиком А. Л. Яншиным 9 II 1959*)

В статье изложены результаты двухгодичных исследований автора п составлению геологического разреза (с детальностью, отвечающей масшт бу 1 : 100000) через Анабарский массив*. Полученные в результате пер сечения результаты существенно дополняют имевшиеся раньше ([1]) пре ставления о первичном составе пород массива и его тектонике.

Изучавшийся массив представляет собой архейский супракрустальны комплекс, претерпевший сильнейший региональный метаморфизм и ультр метаморфизм. Преобладающая масса его пород имеет характерные черт парагнейсовых комплексов, о чем говорит хорошо выраженная слоистост различных гнейсов и плагиогнейсов, согласное переслаивание их с кварц тами, мраморами и кальцифирами. Удалось установить, что основные кр сталлические сланцы и амфиболиты — все или большая часть — являютс основными ортопородами, продуктами архейского вулканизма.

При стратифицировании и расчленении пород Анабарского массива н обходимо четко и принципиально различать литологические комплекс с одной стороны, и метаморфические фации — с другой. Метаморфически фации не совпадают с литологическими комплексами и часто даже сек последние. Полевые наблюдения показывают, что нередко одни и те же ква циты или мраморы встречаются среди пород как гранулитовой фации мет морфизма, так и амфиболитовой.

Сравнительнолитологический анализ позволил выделить первичные д метаморфические комплексы Анабарского массива, установить закономе ности в их распределении и в последовательной смене друг друга. Опорным породами при этом были бластолиты несомненно первично-осадочного пр исхождения: кварциты, кальцифиры, силлиманитовые и кордиеритовы гнейсы. В настоящее время устанавливается следующий литологически формационный ряд пород Анабарского массива.

В у л к а н о г е н н а я ф о р м а ц и я, аналогом которой в более мол дых геосинклиналях являются спилитовая и спилит-кератофитовая, набл дается в центральной части массива. Для нее характерно широкое ра витие мезо- и меланократовых основных кристаллических сланцев, прису ствие ультрабазитов и, в единичных случаях, линзочки мраморов. Интере но, что как в меланократовых основных кристаллических сланцах, так в лейкократовых кварцсодержащих разностях этой формации плагиокл один и тот же (№№ 34—40), что косвенно подтверждает генетическую общ ность пород этой серии. В ее породах слоистости, особенно же тонкой, н наблюдается, и лишь на аэрофотоснимках видна грубая перемежаемост мелано- и мезократовых разностей. В своем развитии эта формация знам нует начальный этап формирования геосинклинали с мощными подводным

* Работы проводились в составе Анабарских отрядов Якутской комплексной экспед ции Якутского филиала Академии наук СССР. В работе помимо автора принимал участ Ю. К. Митюнин, материалы которого частично использованы.

излияниями основной магмы и подчиненным накоплением псаммито-известковистого материала.

Выше по разрезу выделяется терригенная песчано-глинистая формация. Характерной особенностью ее является наличие многочисленных линз кварцитов и силлиманитсодержащих гнейсов и сланцев. Остальные породы представлены слоистыми и тонкослоистыми биотит-амфиболовыми, гранатовыми и пироксеновыми плагиогнейсами с редкими пластовыми залежами, дайками и жилами основных ортопород, иногда ультрабазитов.

Наконец, самая верхняя, карбонатно-флишоидная формация наблюдается на западной и восточной окраинах массива. Для нее характерна частая перемежаемость многочисленных линз мраморов, кальцифиров и диопсидитов с биотит-гранатовыми, биотитовыми, биотит-амфиболовыми и частично пироксеновыми гнейсами и плагиогнейсами.

Таким образом, архейские отложения Анабарского массива характеризуются разрезом, обычным для геосинклинальных зон, с вулканогенными накоплениями в низах, терригенными песчано-глинистыми отложениями в средней части и карбонатными породами в верхах разреза.

Осадконакопление сопровождалось, особенно в первый этап, основным вулканизмом. Несколько позже произошло внедрение основных и ультраосновных офиолитов, приуроченных главным образом к вулканическим областям. Далее внедрились синорогенные интрузии гранодиоритов-граносиенитов. Надо сказать, что до настоящего времени ультрабазиты Анабарского массива ([1]) считались самыми молодыми докембрийскими породами, что неверно. Ультрабазиты тесно связаны здесь с архейским основным вулканизмом и приурочиваются к областям его развития; они метаморфизованы наравне с вмещающими породами и участвовали в складчатости. Находка автором ксенолитов ультрабазита в гранодиорите также с полной очевидностью подтверждает более древний возраст ультрабазитов.

После сформирования архейской геосинклинальной зоны дальнейшее развитие массива определялось уже процессами регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Осадочные и вулканогенные породы разнообразного гранулометрического и химического состава в этот период приобрели тот облик и минеральный состав, который мы наблюдаем в настоящее время.

Фациально-метаморфический и парагенетический анализ пород Анабарского массива говорит об устойчивом качественном минералогическом составе пород, который соответствует, как это было показано А. А. Каденским, ассоциациям гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма, причем резкие колебания в количественном минеральном составе объясняются частой перемежаемостью, слоистостью первично разнородных пород. Различия в парагенетических ассоциациях разных метаморфических фаций массива обнаруживаются при изучении магнезиально-железистых и акцессорных минералов; все же остальные минералы являются по существу сквозными.

Для пород гранулитовой фации метаморфизма из темноцветных минералов характерно наличие одного гиперстена или гиперстена с диопсидом с магнезиально-железистым гранатом, иногда с амфиболом и биотитом. По полной аналогии с индийскими породами ([2]) этот комплекс можно назвать чарнокитовым. В породах амфиболовой фации наблюдаются уже минеральные ассоциации нижних субфаций: дипосид-альмандиновой и плагиоклаз-амфиболовой. Из магнезиально-железистых минералов здесь присутствуют роговая обманка, альмандин, иногда диопсид, во всех породах отмечается биотит. Из акцессорных минералов имеется сфен, совершенно отсутствующий в породах гранулитовой фации. Так как гранулитовая фация характеризуется устойчивым развитием гиперстена почти во всех породах, то граница между гранулитовой и амфиболитовой фациями проводилась нами по изограде гиперстена.

В структуре Анабарского массива прежде всего совершенно четко уст навливается его куполовидное строение с древними породами вулканоге ной формации в ядре; они сменяются терригенной песчано-глинистой фо мацией и, наконец, на периферии массива, карбонатно-флишоидной. Э общая структура осложняется в западной и центральной части прогиба и поднятиями 2-го порядка. На восточном крыле наблюдается моноклинал ное залегание, усложненное только складчатостью 3-го и 4-го порядков

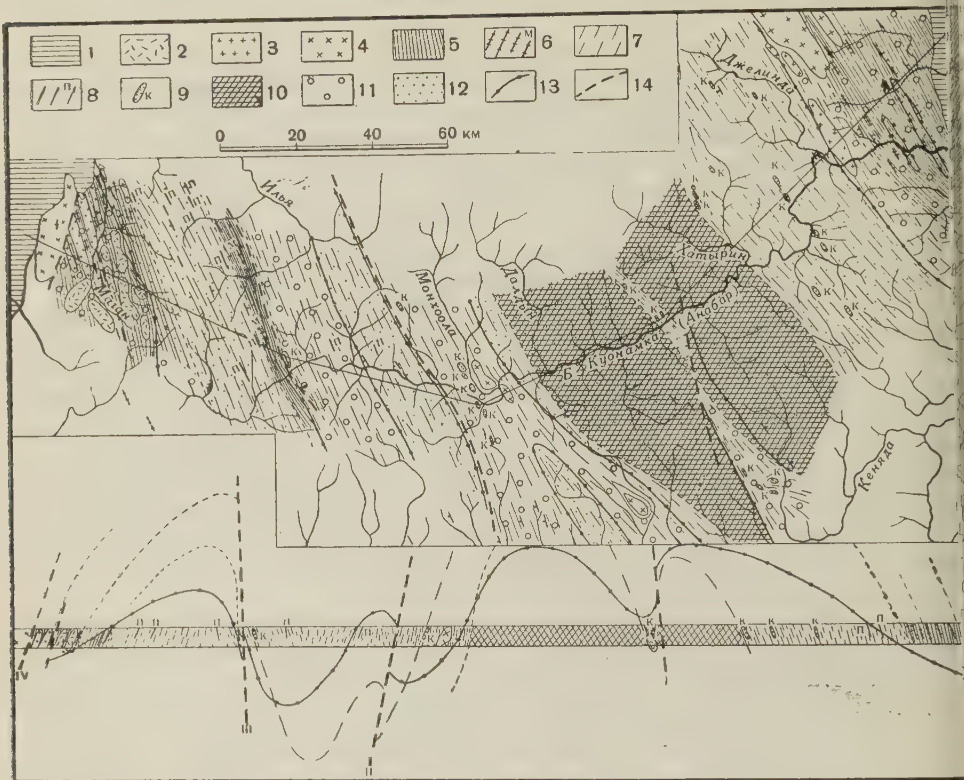


Рис. 1. Схематическая геологическая карта и разрез южной части Анабарского массива *1* — отложения верхнего докембрия, *2* — анортозиты, *3* — аляскитовые граниты, *4* — разгнейсованные порфировидные гранодиориты-граносиениты, *5* — карбонатно-флишоид ная формация, *6* — линзы мраморов и кальцифиров, *7* — терригенная песчано-глиниста формация, *8* — силлиманитсодержащие парагнейсы и парасланцы, *9* — кварциты, *10* — вулканогенная формация, *11* — амфиболитовая фация метаморфизма, *12* — гранулитова фация метаморфизма, *13* — изограда гиперстена (граница между гранулитовой и амфиболи товой фациями метаморфизма), *14* — дизъюнктивные нарушения

Как показывает разрез (см. рис. 1), метаморфические фации приспособля лись к общим структурам 2-го порядка. Минералогические ассоциации бо лее глубинной гранулитовой фации наблюдаются в ядрах антиклинальны структур, а амфиболитовой — в синклинальных. Однако метаморфически фации не совпадают полностью со структурами 2-го порядка. Фронт мета морфизма (или изограда гиперстена на разрезе) хотя и пытается копиро- вать структуры 2-го порядка, но отстает и является более выравненным, сни веллированным относительно последних.

Структуры 2-го порядка формировались в фазу главной складчатости связанных с нею поднятий; тогда же произошло внедрение интрузий грано диоритов-граносиенитов. После этой фазы — и, по-видимому, последова шего за ней размыва и далее общего опускания — имел место региональны

* На рис. 1 складчатость 3-го и 4-го порядков не показана, почему мощности формаци на разрезе не являются истинными.

таморфизм и вторая фаза складчатости. Во время последней произошло ложнение структур 2-го порядка; появляются своеобразные пережатые оклинальные складки 3-го и 4-го порядков с отжимом полупластичного материала к их замкам; ширина этих складок 2—1 км и меньше. Граниты аляскитового типа были синкинематичны второй фазе складчатости. Они имеют тиональное повсеместное распространение и тесно связаны с полями миггтизации: их мелкие линзовидные тела и жилы всегда строго гармоничны вмещающими породами.

Граниты не несут никаких структурных изменений на своих контактах; часто, особенно в приконтактовых частях, аляскиты загрязнены материалом вмещающих пород — гиперстеном, амфиболом, биотитом, гранатом, опсидом. Все перечисленные особенности аляскитовых гранитов заставют предполагать их ультраметагенное происхождение. Воздействие метарфизма на ранее внедрившиеся гранодиориты-граносиениты сказалось появлении в них местами гиперстена, развитии порфиробласт полевых патов и в их разгнейсовании.

Дальнейшее рассмотрение геологической истории Анабарского массива казывает на затухание процессов метаморфизма, на затухание тангенциальой кинетики этой области и переход ее к радиальной или глыбовой. Необхоимо помнить, что в период метаморфизма и ультраметаморфизма весь массив был буквально пропитан гранитным аляскитовым материалом. При пожении температуры и затвердевании аляскитов и субстрата получилась бсолютно жесткая конструкция, не способная к изменениям пликативного па. Продолжающиеся субширотные усилия разбили массив на ряд блоов, причем западные и восточные блоки были надвинуты на центральный. оны *I*, *II*, *IV* (см. рис. 1, разрез) картируются сейчас по зонам милонитиации. Анортозиты приурочиваются к этим зонам разломов и имеют уже, о-видимому, протерозойский возраст. Разрыв *III* гораздо более поздний. ри исчезновении субширотных напряжений по нему произошло опускание ападного блока. Породы в его бортах не милонитизированы.

Пермо-триасовая тектоника, охватившая всю Сибирскую платформу, роявилась и на Анабарском массиве. Об этом свидетельствуют многочисленые узкие трещины, заполненные диабазовой магмой. Интересно, что больая часть диабазовых даек имеет северо-восточное простирание, несвойственое породам Анабарского массива. Это связано, очевидно, с особенностями ермо-триасового тектонического развития Сибирской платформы в целом, именно с формированием Оленекского прогиба.

Институт геологии
Якутского филиала Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Тр, Науч.-исслед. инст. геол. Арктики, 81, М.,1957. [2] C. S. Pichamuthn, he Charnokite Problem, Bangalore, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИ

В. А. МИЛАШЕВ и Н. И. ШУЛЬГИНА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ КИМБЕРЛИТОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(*Представлено академиком Д. В. Наливкиным 18 II 1959*)

В настоящее время на Сибирской платформе обнаружено большое числ кимберлитовых тел. Однако в связи с тем, что подавляющая масса их ра полагается в поле развития кембрийских и ордовикских отложений, обычн можно говорить лишь о послекембрийском или послеордовикском возраст этих своеобразных пород.

Несколько трубок взрыва расположено непосредственно около нижнеюр ских отложений, содержащих Harpax cf. laevigatus Orb. («Коллективная» «Аэрогеологическая»). В связи с плохой обнаженностью, взаимоотношени нижней юры и кимберлитов осталось невыясненным, однако геологами, изу чавшими эти трубки, высказываются предположения о донижнеюрском воз расте кимберлитов ([1]). Наличие в кимберлитах ксенолитов основных пород сходных с сибирскими траппами, по мнению ряда исследователей, опреде ляет нижнюю возрастную границу кимберлитов ([1], [3], [6]).

М. Ю. Шейнман, исходя из того, что платформенный вулканизм совпа дает по времени с периодами складкообразования в соседних с платформой геосинклиналях, считает кимберлиты нижнетриасовыми, т. е. синхронным траппам ([7]).

Вместе с тем нашими работами 1954 г. в истоках р. Марха установлена алмазоносность пермских конгломератов, содержащих пироп и ильменит. Возраст конгломератов определяется достаточно надежно на основании того, что они залегают в основании терригенной толщи, перекрытой базаль- товыми туфами и прорванной изверженными породами формации сибирских траппов. В горизонте углисто-глинистых сланцев, залегающих над конгло- мератами, обнаружены споры и пыльца, которые, по заключению В. Д. Короткевич, позволяют определить возраст вмещающих их отложений как верхнепермский — нижнетриасовый. Интересные результаты, подтверждаю- щие наши данные, получены в 1957 г. участниками 213 партии Амакинской экспедиции В. Т. Изаровым, М. Н. Серебряковой и др. Ими на смежной тер- ритории, в верхнем течении р. Сытыкан, установлено, что кимберлитовая трубка «Сытыканская», прорывающая карбонатные отложения ландовери, перекрыта горизонтально залегающими конгломератами, алевролитами и глинистыми сланцами перми, интрудированными силлами долеритов.

Таким образом, для части кимберлитов достаточно надежно устанавли- вается доверхнепермский возраст.

В отечественной геологической литературе неоднократно высказывались предположения о верхнемезозойском возрасте сибирских кимберлитов, ос- новывающиеся главным образом на сопоставлениях с Южной Африкой (([4]) и др.). Однако возраст южноафриканских кимберлитов, несмотря на то, что первые трубки взрыва были открыты почти 100 лет назад, точно не устано- влен ([5]).

Автор в 1958 г. детально изучил кимберлитовую трубку «Обнаженная», расположенную на правом берегу р. Куойка, в 3,5 км от устья (левый при-

ок р. Оленек в среднем течении). Трубка открыта И. Н. Галкиным (Амакинская экспедиция).

В геологическом строении района принимают участие отложения туркутской свиты синия и алданского яруса нижнего кембрия, залегающие горизонтально и прорванные дайками долеритов, принадлежащих к формации сибирских траппов. Туркутская свита сложена водорослевыми и песчанистыми доломитами с прослоями гравелитов. Мощность ее на этом участке достигает 40 м.

Рис. 2. Контакт ростра с вмещающим кимберлитом 17×; без анализатора

Отложения алданского яруса расчленяются на две свиты: кесюсинскую (нижнюю) и еркекетскую. В кесюсинскую свиту выделена толща терригенных пород: конгломератов, песчаников, алевролитов и глинистых сланцев, а также песчанистых известняков. Мощность этих отложений около 30—40 м. К еркекетской свите относятся пестроцветные глинистые известняки слагающие верхние части водоразделов. Видимая мощность их не превышает 50—60 м (2).

Кимберлиты трубки «Обнаженная» прорывают доломиты туркутской свиты синия. Свое название трубка получила в связи с прекрасной обнаженностью — коренной выход составляет почти $^3/_4$ ее периметра, при высоте обнажения до 15 м. Кимберлит данного тела, как и всех трубок взрыва вообще, представляет собой эруптивную брекчию, в которой многочисленные ксенолиты различных пород сцементированы ультраосновной изверженной породой — собственно кимберлитом. При документации скального коренного выхода трубки в кимберлите (в «цементе» эруптивной брекчии) был обнаружен ростр белемнита, который, как и большинство ксенолитов вытянутой формы, был ориентирован в субвертикальном направлении. Попытка извлечь его вместе с вмещающим кимберлитом даже с помощью зубила не увенчалась успехом: в процессе извлечения кимберлит раздробился в дресву и на самом ростре остались лишь небольшие кусочки породы (рис. 1). см. вклейку к стр. 1258).

Определение белемнита проведено Н. И. Шульгиной при консультации В. И. Бодылевского и Г. Я. Крымгольца. Ростр плохой сохранности, поверхность его местами корродирована, слагающее вещество большей частью перекристаллизовано. В верхней части ростр обломан, и здесь на нем наблюдаются кусочки вмещающего кимберлита (рис. 1). Дефекты, по всей веро-

ятности, являются следствием вулканических процессов. Альвеолярная часть ростра отсутствует. Длина сохранившейся постальвеолярной части 70 мм (264). Диаметр спинно-брюшной — 26,5 мм (100). Поперечный диаметр сохранился лишь наполовину и составляет $13 \times 2 = 26$ мм (98). Форма поперечного сечения имеет четырехугольно-округлое очертание. На разломе поперечного сечения видна радиальная лучистость и концентрические линии нарастания. По субконической форме ростра, по наличию небольшого уплощения брюшной стороны и хорошо выраженной вентральной бороздке, а также по некоторой сдавленности ростра с боков, белемнит скорее всего можно отнести к роду Pachyteuthis (?) sp., характерному для отложений верхней юры — нижнего мела. В пользу определения белемнита как Pachyteuthis (?) sp. говорит и расположение апикальной линии, которая вследствие перекристаллизации вещества ростра может быть прослежена лишь на отдельных поперечных срезах. Она сильно прижата к брюшной стороне в центральной части ростра и поднимается к заднему концу его, т. е. имеет явный изгиб к брюшной стороне, что характерно для этого рода.

Более молодые, чем нижнекембрийские, отложения в районе трубки отсутствуют, а ближайшие выходы пород верхнеюрского и мелового возраста известны лишь в 150 км севернее (в Лено-Хатском краевом прогибе) и в 160 км восточнее (в Ленинском краевом прогибе). В связи с с этим нельзя установить величину вертикального смещения (провала) ростра вниз по полости трубки от своего первоначального залегания. Можно лишь отметить, что, по-видимому, ростр опустился на несколько сотен метров. Провалы ксенолитов на 500—600 м неоспоримо доказаны в южноафриканских кимберлитовых трубках взрыва ([8],[9]).

Таким образом, можно считать установленным, что образование одной части сибирских кимберлитов произошло в доверхнепермское время (по-видимому, в течение карбона — нижней перми), а формирование другой части кимберлитовых тел относится к меловому периоду. Имеются ли кимберлиты промежуточного возраста, неизвестно.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Поступило
7 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Бобриевич, Алмазы Сибири, 1957. [2] К. К. Демокидов, Объяснительная записка к Геологической карте СССР, лист R — 50—51 (Оленек); масштаб 1 : 1000000, М.,1957. [3] М. М. Одинцов, Тр. Вост.-Сиб. филиала АН СССР, сер. геол., в. 14, 1958. [4] Н. Н. Сарсадских, Л. А. Попугаева, Разведка и охрана недр, № 5, 1955. [5] В. С. Соболев, Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки, М.,1951. [6] В. С. Трофимов, Алмазоносная провинция в Сибири, Природа, № 7 (1957). [7] Ю. М. Шейнман, Разведка и охрана недр, № 1 (1957). [8] P. A. Wagner, Die Diamantführenden Gesteine Südafrikas, ihre Abbau und ihre Aufbereitung, Berlin, 1909. [9] K.F. Williams, The Genesis of the Diamond, London, 1932.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИЯ

Д. И. МУСАТОВ и А. П. ТАРКОВ

К ВОПРОСУ О ТЕКТОНИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ САЯНО-АЛТАЙСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 10 XI 1958)

В основу тектонического районирования каледонских складчатых сооружений Кузнецкого Алатау, северного фаса Западного Саяна, западной части Восточного Саяна и фундамента Минусинских межгорных впадин положены результаты формационного анализа и аэромагнитные данные. Нами были выделены следующие типы основных структурных элементов, показанных на тектонической схеме:

А. Выступы фундамента каледонской геосинклинали, сложенные гнейсами, кристаллическими сланцами и амфиболитами, протерозойского возраста:

а) выходящие на поверхность;

б) скрытые под чехлом средне- и верхнепалеозойских образований.

В первом случае они характеризуются интенсивными отрицательными магнитными аномалиями напряженностью до — 700 гамм; во втором случае им соответствуют участки слабо положительного спокойного магнитного поля.

Б. Геосинклинальные троги, сопровождающие глубинные разломы, сложены главным образом терригенными толщами и вулканогенными образованиями основного и среднего состава, имеют резко выраженные линейные формы. Мощности вулканогенных толщ здесь больше, чем в следующей категории структур. Среди интрузий преобладают гипербазиты и габброиды. В магнитном поле троги вырисовываются очень четко. Им соответствуют линейно вытянутые полосы резко варьирующего положительного поля, ограниченные зонами больших горизонтальных градиентов значений ΔTa. Отдельные положительные аномалии интенсивностью до $+1500\gamma$, осложняющие магнитное поле, связаны с интрузивными массивами среднего и основного состава.

В. Геосинклинальные прогибы сложены вулканогенно-терригенными и карбонатными формациями, характеризуются меньшими мощностями, чем приразломные троги, и в плане часто имеют расплывчатые очертания. Наряду с интрузиями основного состава широко распространены дифференцированные кислые интрузии. Магнитное поле прогибов имеет резко варьирующий характер и переменный знак (чаще положительный).

Г. Геосинклинальные поднятия характеризуются сокращенной мощностью разреза, преобладанием карбонатных формаций и имеют неправильные очертания в плане. Интрузивная деятельность проявлена слабо. В магнитном поле они, как правило, проявляются крупными зонами отрицательных аномалий.

Кроме того, на тектонической схеме показаны разломы, разновозрастные интрузивные комплексы и основные структурные элементы Минусинских средне-верхнепалеозойских межгорных впадин.

Анализ всей совокупности геологических и геофизических данных позво ляет отметить следующие закономерности тектонического строения цент ральной части Саяно-Алтайской складчатой области:

I. С нашей точки зрения, разрез каледонской геосинклинали рассматри ваемой территории начинается с терригенно-вулканогенной формации рифей ского возраста, которая в Восточном Саяне представлена кувайской серией, в Кузнецком Алатау так называемыми июсской и портальской свитами, в За падном Саяне джебашской серией*.

II. Зарождение каледонской геосинклинали в Восточном и Западном Саяне и Кузнецком Алатау началось на участках троговых прогибов, фор мирование которых было связано с системами глубинных разломов в пони мании А. В. Пейве (2). Характерной особенностью троговых зон являетс относительная прогнутость прилегающих к ним участков, независимо от принадлежности последних к структурам различного знака. Второй законо мерностью является сложное строение троговых зон, выражающееся в мно гочисленных ответвлениях, которые, как правило, расположены под ост рыми углами к оси трога, в общем параллельны между собой и затухают на различных расстояниях от зоны трога. В Кузнецком Алатау в прогнутых прилегающих к троговой зоне участках поднятий размещаются крупные ба толитоподобные однородного состава гранитоидные массивы (Центральный западная часть Тыгертышского), образование которых, вероятно, связано с процессами гранитизации. Такая же закономерность намечается и для Восточного Саяна за рамкой схемы (Шиндинский массив). В Кузнецком Ала тау и Восточном Саяне троговые зоны к северу расширяются, и очертания их становятся более расплывчатыми; по характеру магнитного поля Алатаус кий трог продолжается на север в нижнепалеозойском фундаменте Западно-Сибирской низменности примерно до р. Чичка-юл (57°40′).

Региональная отрицательная аномалия, фиксирующаяся к западу от троговой зоны в междуречье Оби и Кии, позволяет высказать предположение, что в фундаменте Западно-Сибирской низменности, в районе г. Томска, возможно, присутствует крупная древняя глыба типа Дербинского масси ва. Детальная характеристика троговых зон Западного Саяна не входит в тему настоящей статьи. Однако следует отметить, что в отличие от Восточ ного Саяна и Кузнецкого Алатау в Западном Саяне имеется несколько тро говых зон. Именно с этой особенностью строения Западного Саяна, на наш взгляд, и связана его максимальная мобильность как в нижнем палеозое, так и в силуре при формировании остаточной геосинклинали.

III. В Кузнецком Алатау каледонские структуры наиболее раннего заложения ориентированы в северо-западном направлении, параллельно троговой зоне. Структуры северо-восточного и субширотного простирания являются более молодыми.

IV. Среди всех структур Кузнецкого Алатау, расположенных к востоку от троговой зоны, наиболее консервативными, сохранившими тектонический план и знак движений в течение всего геосинклинального цикла, являются Сыйско-Сережский, Тамалыкский прогибы и Батеневско-Беллыкское поднятие. Остальные структуры в течение нижнего и среднего кембрия испытывали частичную перестройку тектонического плана, что устанавливается анализом мощностей отдельных свит и формаций.

V. На всей рассматриваемой территории улавливается закономерная приуроченность геосинклинальных интрузивных комплексов преимущественно к зонам прогибов. Исключение представляют крупные однородные массивы гранитоидов, тяготеющие к положительным структурам. Для Кузнецкого Алатау на эту закономерность, правда, в предположительной форме, указал еще А. Н. Чураков (3).

VI. До сих пор на всех известных тектонических схемах сочленение нижнепалеозойских складчатых структур Кузнецкого Алатау и Восточного

* Джебашская серия рядом исследователей относится к более древнему протерозою и рассматривается как выступ фундамента каледонской геосинклинали.

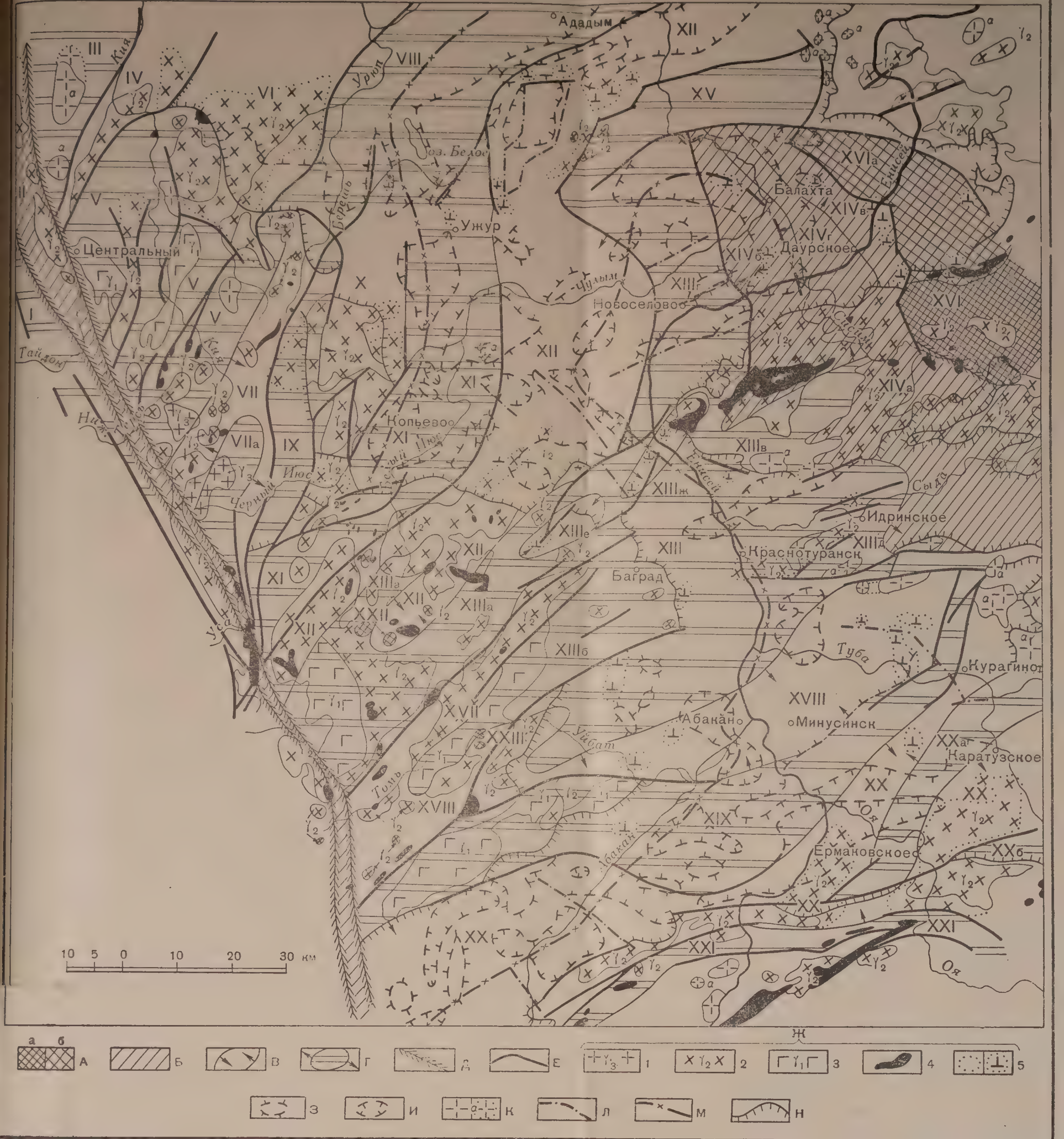


Рис. 1. Тектоническая схема центральной части Саянс-Алтайской складчатой области.

Основные структурные элементы каледонской геосинклинали. *А* — выступы досинийского складчатого фундамента (*а* — выходящие на поверхность, *б* — залегающие непосредственно под средне-верхнепалеозойским осадочно-вулканогенным чехлом): *XVI* — Дербинский, *XVIа* — Конжульский (Восточный Саян), *XXII* — Пихтерекский, *XXIII* — Кульчазинский (Кузнецкий Алатау); *Б* — Геосинклинальные троговые зоны и отдельные их элементы: *II* — Балыксинско-Козеюльская, *XIV* — Восточно-Саянская (*XIVа* — Сисимский прогиб, *XIVб* — Убейский прогиб, *XIVв* — Езагашский прогиб, *XIVг* — Даурско-Еловское поднятие); *В* — геосинклинальные прогибы: *IV* — Октябрьско-Кашкадакский, *Vа* — Больше-Кундатский, *VI* — Дудетско-Барандатский, *VII* — Терсинско-Юзикский, *X* — Черно-Июсский, *XII* — Сыйско-Сережский, *XIIIе* — Калмачатский, *XIIIж* — Ирджинский, *XVII* — Тамалыкский; *XVIII* — Шорско-Тубинский, *XX* — Таштыпско-Шадатский (*VII*, *XX* — сложные прогибы); *Г* — геосинклинальные поднятия: *I* — Барзасско-Тайдонское, *III* — Карачаровское, *V* — Центрально-Кийское, *VIIа* — Средне-Терсинское, *VIII* — Урюпско-Березовское, *IX* — Инжульско-Ничкурюпское, *XI* — Усинско-Чулымское, *XIII* — Батенёвско-Беллыкское, *XIIIа* — Июсско-Сонское, *XIIIб* — Азыртальское, *XIIIв* — Беллыкское, *XIIIг* — Курбатово-Быскарское, *XIIIд* — Байтакское, *XV* — Солгонское, *XIX* — Саксырско-Камешковское, *XXа* — Ермаковско-Сретенское, *XXб* — Верхне-Кебежское, *XXI* — Чазрыкско-Ойское (*V*, *XIII* — сложные поднятия); *Д* — глубинные разломы; *Е* — крупные региональные разломы, заложившиеся в геосинклинальный период (в горных сооружениях и в фундаменте Минусинских впадин); *Ж* — интрузивные комплексы: *1* — лейкократовые и аляскитовые граниты, *2* — широко дифференцированные (от габбро до гранитов) интрузии гранитоидов и сиенитоидов, *3* — очень слабо дифференцированные граниты, *4* — гипербазиты и габброиды, *5* — погребенные интрузивные массивы (*а* — погребенные части интрузивных массивов показаны знаком соответствующего комплекса; *б* — погребенные массивы неопределенного состава и возраста).

Средне-верхнепалеозойские Минусинские межгорные впадины. *З* — положительные структуры (антиклинали, брахиантиклинали, антиклинальные зоны и купола); *И* — отрицательные структуры (синклинали, мульды, впадины, синклинальные зоны); *К* — щелочные и субщелочные интрузии (*а* — массивы, выходящие на поверхность; *б* — погребенные массивы); *Л* — разломы, заложившиеся в постгеосинклинальный период; *М* — ось зоны максимального прогибания; *Н* — граница Минусинских межгорных впадин

ıяна показывается в виде серии субпараллельных дуг, обращенных выпук-ой стороной на север. По нашим представлениям, картина гораздо сложнее. а самом деле имеет место резкий коленообразный разворот основных струк-р с одновременной виргацией их. Так, например, северо-восточные струк-ры Кузнецкого Алатау в фундаменте Чебаково-Балахтинской котловины езко изменяют свое простирание на меридиональное. Таким же образом роисходит сочленение структур Западного и Восточного Саяна.

VII. На участках наиболее резких разворотов каледонских структур среднем палеозое возникали системы разломов, к которым и приурочена она максимального прогибания. За исключением юго-западной части (Таш-ыпский залив) эта зона сечет нижнепалеозойские структуры. Таким обра-ом, систему Минусинских межгорных впадин в целом следует относить к ка-егории наложенных структур.

VIII. Что касается взаимоотношений отдельных типов средне-верхне-алеозойских структур и каледонских складчатых структур, то устанавли-аются следующие закономерности:

1. Средне-верхнепалеозойские структуры по размерам, форме и своему бразованию несопоставимы с геосинклинальными структурами фундамен-а.

2. Тектонические формы Минусинских котловин контролируются в по-авляющем большинстве случаев разновозрастными разломами, а не склад-атыми структурами фундамента, как это считают Б. Н. Красильников и \. А. Моссаковский (1).

3. Среди отрицательных структур герцинского этажа имеются как уна-следованные, так и наложенные. Структуры унаследованные и по тектони-ческому плану, и по знаку движений, как правило, имеют линейные формы и закономерно расположены на погребенных частях троговых зон (Инжуль-ско-Балахтинская, Александровская синклинали) или на прилегающих к этим зонам участках (Шепчульская синклиналь). Во всех других случа-ях (особенно для структур изометрической формы) они являются наложен-ными.

4. Крупные положительные средне-верхнепалеозойские структуры типа Алтайско-Тагарского и Солгонского антиклинальных поднятий являются типичными унаследованными структурами как по тектоническому плану, так и по знаку движений.

5. Мелкие антиклинальные структуры герцинского этажа штампового типа связаны с небольшими дизъюнктивными нарушениями, имеющими, по-видимому, характер сбросо-сдвигов. Среди них можно выделить антикли-нали, приуроченные к секущим нарушениям на участках резких разворотов каледонских структур (Кокоревская, Новоселовская и др.). Другая группа штамповых средне-верхнепалеозойских положительных структур (Кавказ-ская, Фыркальская, Локшинская и др.) приурочена к дизъюнктивным на-рушениям в зонах сочленения параллельных нижнепалеозойских подня-тий и прогибов. Антиклинальные штамповые складки являются наиболее молодыми структурами герцинского этажа, возникшими, по-видимому, в конце палеозоя или даже в мезозое.

IX. Девонские интрузии щелочного и субщелочного состава закономерно приурочены либо к внутригеосинклинальным поднятиям, либо к участкам прогибов, для которых характерна брахиподобная форма складок нижне-палеозойских толщ.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Поступило 5 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Н. Красильников, А. А. Моссаковский, Бюлл. МОИП, отд. геол., **33** (2), 1958. [2] А. В. Пейве, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1956). А. Н. Чураков, Кузнецкий Алатау, его геологическое строение и геохимические эпохи, Изд. АН СССР, 1932.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИЯ

МЭН СЯН-ХУА

К ПЕТРОГРАФИИ ФОСФОРИТОВ БАССЕЙНА КАРАТАУ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 10 I 1959)

Существующие классификации фосфоритов для Каратауского бассейна основаны на различных принципах. П. Л. Безруков в 1936—1946 гг. принял за основу классификации структурные особенности ([1]), А. С. Соколов, Б. М. Гиммельфарб и А. И. Смирнов в 1948—1957 гг.— химический состав ([2,3]), А. Г. Трухачева в 1952 г. — структуру фосфоритов и характер цемента ([4]) и т. п. Однако генетические типы фосфоритов, так же как типы других осадочных пород, должны выделяться таким образом, чтобы они отражали определенные условия отложения и соответствовали фациальной изменчивости фосфоритовых залежей. Исходя из этого, для распознавания типов фосфоритов необходимо учитывать все элементы, все признаки данных пород, а не только структуры и химический состав, не только степень фосфатизации или характер цемента и зерен.

Петрографическое изучение фосфоритов Каратау позволяет распознавать различные минералогические формы фосфатов и различные формы фосфатных пород. Выделение типов фосфоритов и фосфатсодержащих пород способствовало сравнительному изучению как макроструктурных особенностей пород, так и петрографических разрезов отдельных месторождений и привело к ряду выводов на основании полученных новых данных. В настоящем сообщении описаны некоторые результаты наблюдений, полученных на фосфоритовых месторождениях Каратау, Кок-Джон, Джаны-Тас, Ак-Джар, Кок-Су, Северо-Беркуты и некоторых других.

При изучении месторождений удалось обнаружить фосфориты с явной косой слоистостью, которая характеризуется пологим углом наклона (10—15°) слоев, выдержанными границами их в разрезе, прямолинейной формой, однородным составом и хорошей сортировкой материала слойков. Интересно, что в одном и том же обнажении косая слоистость имеет разное направление. Наличие косой слоистости указывает на прибрежно-морское происхождение фосфоритов. Фосфориты с косой слоистостью обнаружены только в юго-западной части бассейна (месторождение Кок-Джон и Джаны-Тас). О том же свидетельствуют присутствующие здесь понголиты синезеленых водорослей. Наоборот, мы не нашли такой текстуры в фосфоритах северо-восточной части бассейна, где макроструктуры фосфоритов характеризуются в основном тонкой горизонтальной слоистостью.

При микроскопическом исследовании было выделено три структурных типа фосфоритов: 1) зернистые, 2) оолитовые, 3) крупные обломочные; кроме того, встречаются структуры и более сложной, но ближе неопределенной формы. По генезису по стадиям генераций было выделено так же три типа: первая генерация — фосфатные зерна без каемки; вторая генерация — фосфатные зерна с фосфатной кристаллической каемкой и оолиты; третья генерация — типы сложных оолитов гравийных размеров с обломками.

Каемки кристаллического фосфата вокруг фосфатных зерен являются вторичными образованиями. Они возникли вокруг отсортированных и скон-

центрированных движением воды фосфатных зерен и представляют собой цемент обрастания.

В бассейне можно наблюдать интересную закономерность размещения перечисленных типов фосфоритов.

Прежде всего надо отметить, что с северо-востока на юго-запад, вкрест простирания бассейна, размер зерен увеличивается во много раз. Для северо-западного района (Кок-Су, Ак-Джар) характерны мелкие фосфатные зерна без каемки.

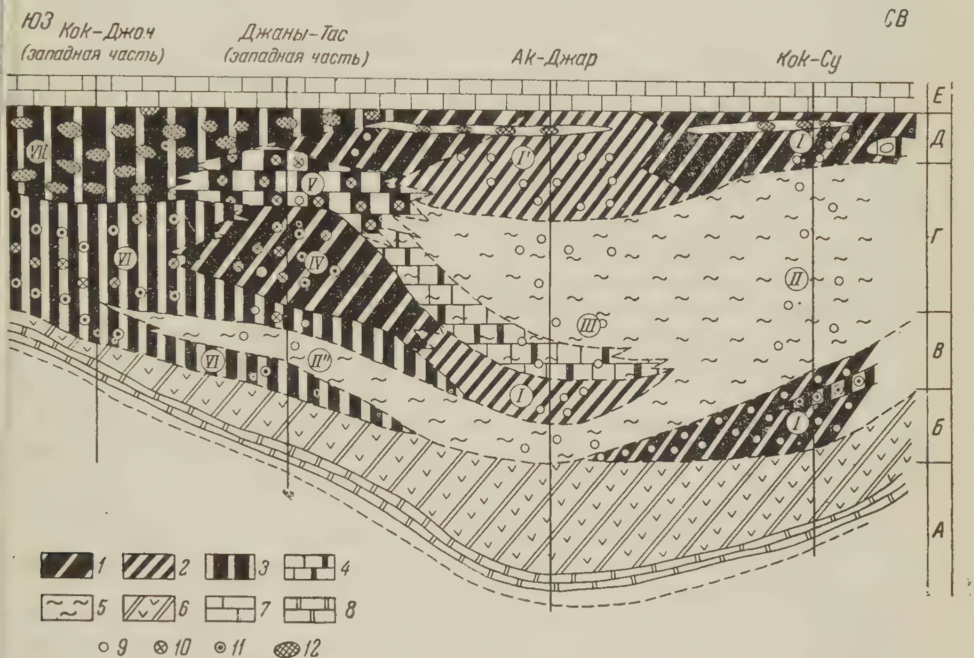


Рис. 1. Схема петрографического разреза Кок-Су, Кок-Джон фосфатоносной формации Малого Каратау. *А* — нижние доломиты, *Б* — кремневая пачка, *В* — нижняя фосфоритная пачка, *Г* — промежуточная пачка, *Д* — верхняя фосфоритная пачка, *Е* — Дамтинская свита. *I—VII* — главные типы фосфоритовых отложений. *1* — кремнистые фосфориты высокого и среднего качества, *2* — кремнистые фосфориты низкого качества, *3* — карбонатные фосфориты, *4* — фосфато-карбонатные породы, *5* —глинисто-кремнистые породы, *6* — кремень, *7* — карбонатные породы—известняки, *8* — карбонатные породы — доломитовые, *9* — фосфатные зерна без каемки, *10* — фосфатные зерна с каемкой, *11* — фосфатные оолиты, *12* — фосфатные гравелиты с обломками

К юго-западу и юго-востоку мелкозернистый фосфат постепенно заменяется зернами фосфата среднего размера с каемками. Далее следуют фосфатные оолиты. У самой южной окраины бассейна (Джаны-Тас, Кок-Джон) появляются сложные по строению формы оолитов гравийных размеров с обломками, которые наблюдаются в образцах с косой слоистостью из Кок-Джон и Джаны-Тас. По-видимому, последние образовались сложным путем. Они подвергались перемещению и переработке ранее отложенного материала волнениями морской воды. Оолитовые фосфориты, как и оолитовые морские породы вообще, по современным воззрениям, образовывались в теплом море на небольшой глубине, ближе к берегу. М. С. Швецов считает, что типичные оолитовые образования представляют собою отложения около ядра нового осадка из раствора. Как мы знаем, рост оолитов может происходить во взвешенном состоянии и в массе илистого или коллоидного осадка. Эти условия осуществляются в прибрежных частях морей и в источниках с бурлящей водой. Следовательно, степень движения воды и определяет в основном величину оолитов. Поэтому можно думать, что волнения и движения

морской воды в юго-западной части были значительно сильнее по сравнению с северо-восточной.

Давно уже известно отличие по литологическому составу геосинклинальных фосфоритов от платформенных. Первые из них представлены кремнистыми разностями. Для фосфоритоносного бассейна Каратау ([1]) характерно преобладание кремнистых разностей фосфоритов на северо-восточной окраине, а на юго-западной — карбонатных.

Сделана попытка подойти к выделению типов фосфоритов по петрографическим признакам. Основными петрографическими генетическими типами фосфоритов и фосфорсодержащих пород месторождений Кок-Джон, Джаны-Тас, Ак-Джар, Кок-Су и других являются следующие (рис. 1) *.

I тип * — кремнистые фосфориты. Фосфат мелкозернистый, без каемки; фосфориты тонко- и среднеслоистые. Содержание P_2O_5 19—30%. Фосфатные зерна связаны халцедоновым цементом и редко карбонатным.

II тип — кремнисто-глинистые фосфатные породы с мелкозернистыми фосфатами без каемки, тонкослоистые, часто переслаивающиеся с отложениями, лишенными фосфатных образований. Содержание P_2O_5 1—19%.

III тип — фосфатно-карбонатные породы, переслаивающиеся с прослоями глинисто-кремнистых сланцев. Фосфат мелкозернистый. Содержание P_2O_5 колеблется в пределах 10—20%.

IV тип* — фосфориты с кремнистым цементом; грубая и средняя слоистость. Структура фосфорита мозаичная или угловатая. Оолиты — зерна с каемками. P_2O_5 24—38%.

V тип — частое чередование карбонатно-кремнистых слоистых фосфоритов, зернисто-оолитовой структуры, с прослойками глинисто-кремнистых сланцев. P_2O_5 10—25%.

VI тип* — карбонатные фосфориты с косой слоистостью. Под микроскопом наблюдается оолитово-зернистый фосфат. P_2O_5 24—35%.

VII тип* — фосфориты гравелитовых разностей с карбонатным цементом, сложная оолитовая косая слоистость. P_2O_5 20—30%.

Породы указанных выше генетических типов закономерно размещаются по разрезу, вкрест простирания бассейна Каратау. В северо-западной части фосфоритового бассейна выделяются следующие две фации (чередующиеся). На северо-западе кремнисто-сланцевая; к ней относятся месторождения Кок-Су, Уч-Бас и особенно Ак-Джар. Карбонатные фосфориты играют совершенно подчиненную роль (I, II и V типы). На юго-западе развита кремнисто-карбонатная фосфоритная фация. К ней относится группа месторождений Кок-Джон, Джаны-Тас (V—VIII типы).

В соответствии с этими двумя фациями закономерно размещаются разные структуры и текстуры фосфоритов и разные генетические типы пород. Так, в первой фации развиты фосфориты в основном с простыми и более мелкими зернами. Во второй фации фосфориты отличаются более сложным строением зерен нескольких генераций и более крупными размерами зерен. В этих фациях отразилась различная история формирования фосфатной серии в различных частях бассейна.

Надо подчеркнуть, что типичные оолитовые фосфориты накапливались, по-видимому, только в более подвижной зоне, которая располагалась на мелководных участках, расположенных ближе к центральному поднятию Каратау.

Что касается палеогеографической обстановки накопления фосфоритов, то наши данные расходятся с представлением П. Л. Безрукова.

Новыми данными установлено, что осадки более мелкого моря располагаются в юго-западной части бассейна. Наоборот, фосфатонакопление в Ак-Джар, Кок-Су и Уч-Бас, которые располагаются на северо-востоке северо-

* Содержание P_2O_5 — по данным Каратауской геологоразведочной экспедиции. Если использовать классификацию фосфоритов по степени фосфатизации, предлагаемой Б. М. Гиммельфарбом и А. С. Соколовым, то можно для любого из типов I, IV, VI и VII выделить ряд подтипов фосфоритов высокого качества (более 28% P_2O_5).

адной части бассейна, осуществилось в условиях относительно более глу
ководного моря.

Если вспомнить общую картину палеогеографии среднего кембрия Кара-
ской геосинклинали, то легко убедиться, что мелководная зона фосфори-
вого моря примыкала к срединному поднятию Каратау, которое возникло
конце протерозоя — в начале нижнего кембрия, а во второй половине
еднего кембрия впервые погрузилось под уровень моря.

На северо-западе бассейна прогибание, по всей вероятности, не было по-
оянным. Во времени образования промышленных залежей фосфоритов,
иуроченных к нижней и верхней частям фосфоритовой серии, этот район
пытывал относительное замедление в прогибании и некоторое обмеление,
тя и не столь медленное, как на юго-востоке и юго-западе. Наибольшее
огибание было на северо-западе бассейна во время отложения средней ча-
и фосфоритоносной формации. В этом отношении представляет также ин-
рес распределение зерен терригенного кварца.

В нижней и верхней частях этой серии зерна его более крупные, чем в
едней.

Возможно, на месте поднятия существовали отдельные участки выров-
нной суши, с которой происходил незначительный снос мелкого обломоч-
го материала. Более вероятно существование на ее месте мелкого моря,
котором накопление осадков шло значительно медленнее, чем в прогибах
льшого и Малого Каратау ([8]).

В более мелководной области накапливалась фосфатная фация, кремни-
о-карбонатная. Наоборот, в относительно глубоководной области образо-
лась фация глинисто-кремнистая. Такие фациальные соотношения, по-
димому, сходны с особенностями формации «Фосфория» в Скалистых го-
х (США).

Что касается источника фосфора, то пока в этом вопросе много неясного.
днако, исходя из косвенных соображений ([6],[9]), можно думать, что вероят-
ый источник фосфата связан с вулканической деятельностью.

Московский геологоразведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
5 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Л. Безруков, Каратауский фосфоритоносный бассейн, Докт. диссертация, ., 1946. [2] Б. М. Гиммельфарб, Сов. геол., сборн. 10 (1946). [3] Б. М. Гим-ельфарб, Геологические закономерности фосфоритов в СССР и их классификация, окт. диссертация, М., 1957. [4] А. Г. Трухачева, Петрография пластовых фосфори-ов Чулак-Тау, Канд. диссертация, М., 1952. [5] А. В. Казаков, Тр. Научн. инст. удобр. и инсектофунгисидам, в. 145, 1939. [6] Г. И. Макарычев, Стратиграфия евних толщ Большого Каратау, Канд. диссертация, М., 1957. [7] Е. В. Орлова, осфоритоносные бассейны зарубежных стран, Минеральные ресурсы зарубежных стран — 19, ГУГФ, 1951. [8] Л. А. Русинов, Тр. МГРИ, 20 (1956). [9] Н. С. Шат-кий, Докл. Совещ. по осадочн. породам, в. 2, Отд. геол.-геогр. наук АН СССР, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИ

К. О. РОСТОВЦЕВ

О БАЗАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ БАЙОСА БАССЕЙНОВ РЕК ЗЕЛЕНЧУК И КУБАНЬ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 9 II 1959)

Байосские отложения широко распространены в пределах бассейнов р Большой и Малый Зеленчук и Кубань. Они протягиваются широкой пол сой по склону Скалистого хребта, уходя далеко за пределы интересующе нас района.

Представлен байос в основном довольно однородной толщей серых гли содержащих на различных уровнях горизонты сидеритовых конкрец и редкие прослои глинистых песчаников. В основании глинистой толщи вс ду залегает базальный горизонт мощностью от 0,6 до 10 м, представленн криноидными известняками, песчаниками и гравелитами. Этот базальн горизонт может быть прослежен в виде почти непрерывной полосы обнажен от водораздела р. Большая Лаба и Уруп до долины р. Кубани и далее восток. В большинстве случаев он образует в рельефе небольшую куэсту очень четко фиксируется во всех разрезах средней юры. Однако если в о ношении возраста вышележащей глинистой толщи среди исследователей ге логии Кавказа не имеется серьезных разногласий, то возрастное положен ее базального горизонта с давних пор и до настоящего времени являет предметом дискуссии.

А. Я. Затворницкий (2), впервые установивший наличие среднеюрск отложений в долине р. Кубани у ст. Красногорка, считал возможным отн сить песчаники и конгломераты, залегающие под глинами верхнего байос к низам байоса и к верхнему лейасу.

Г. Е. Пилюченко (8) полагал, что горизонт криноидных известняков бассейнах рр. Уруп, Большой и Малый Зеленчук относится к нижне аалену. Верхнеааленские образования, по мнению Г. Е. Пилюченко, зде отсутствуют, что связано с местным перерывом.

Отложения ааленского яруса были объектом детальных исследовани Е. Е. Мигачевой (7). На основании обработки значительного палеонтолог ческого материала она предложила выделить в составе ааленских образ ваний два новых яруса — кяфарский и кардоникский. Горизонт криной ных известняков Е. Е. Мигачева относит западнее р. Аксаут к кардони скому ярусу, к верхам зоны Ludwigia murchisonae, а восточнее р. Аксаут к верхней части зоны Ludwigia concava.

Иной точки зрения придерживаются И. Р. Кахадзе, А. Л. Цагарели др. (3, 4), считающие пачку буры конгломератов, песчаников и криноидны известняков в долине р. Кубани базальными образованиями трансгресси ного верхнего бассейна.

С. С. Кузнецов (6) и Н. А. Ансберг (1) относят горизонт криноидных и вестняков к верхнему аалену, не уточняя его зональную принадлежност При описании же схемы стратиграфии бассейна р. Белой они вступают в пр тиворечие, указывая, что верхнеааленский горизонт известняков содерж зональные формы нижнего аалена — Leioceras opalinum Rein. и L. cost sum Quenst.

Отмеченные противоречия между различными исследователями углубились до того, что даже на совещании по стратиграфии мезозоя альпийской зоны юга СССР в мае 1958 г. не было достигнуто общего мнения, и в унифицированной таблице нижнюю часть рассматриваемого горизонта отнесли к аалену, а верхнюю — к байосу.

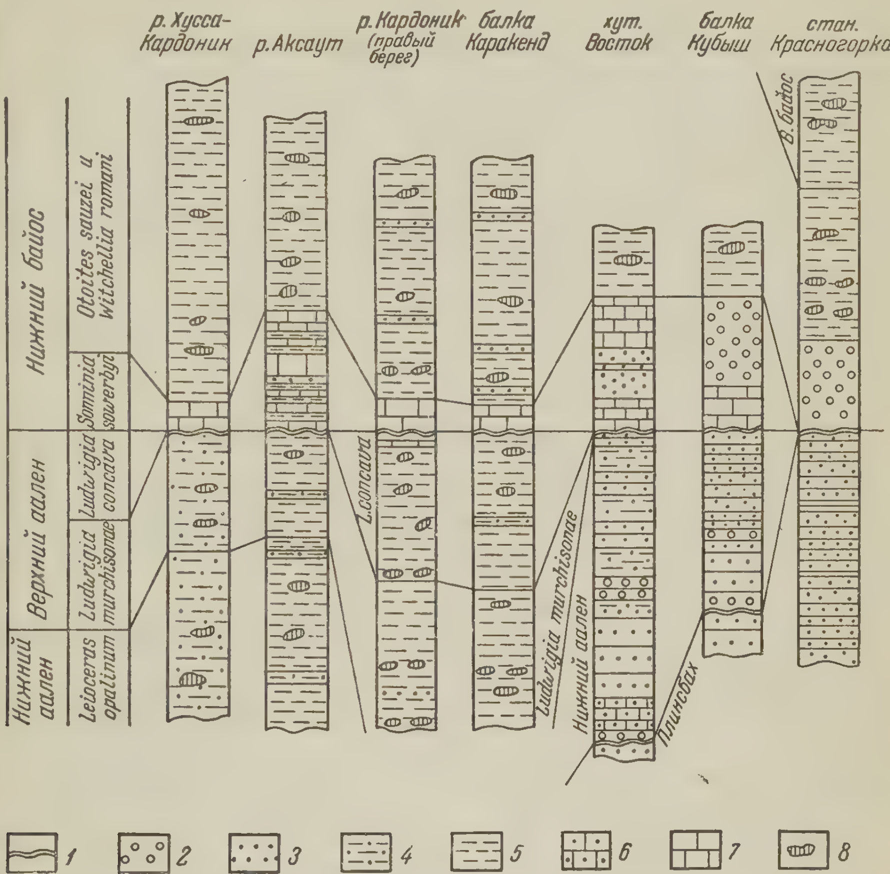


Рис. 1. Сопоставление разрезов пограничной части ааленского и байосского ярусов в бассейнах рр. Зеленчук и Кубань. *1* — поверхности размыва и несогласия, *2* — гравелиты и конгломераты, *3* — песчаники, *4* — глинистые песчаники, *5* — глины, *6* — обломочные органические известняки, *7* — криноидные и песчанистые известняки, *8* — сидеритовые конкреции

Такое расхождение во взглядах на базальные образования средней юры объясняется, с одной стороны, бедностью фауны в горизонте криноидных известняков, а с другой — наличием в них переотложенных форм из подлежащих образований аалена и тоара.

Ключ к решению этого запутанного и сложного вопроса следует искать в детальном анализе ископаемой фауны и стратиграфических взаимоотношений с выше- и нижележащими отложениями.

Наши исследования были направлены по этому пути, что позволило сделать определенные выводы, которые положены в основу данной статьи. Для выяснения этого вопроса обратимся к некоторым разрезам интересующих нас образований в бассейнах рр. Зеленчук и Кубань.

В долине рр. Хусса-Кардоник и Аксаут подстилающие байос отложения представлены глинистыми песчаниками и глинами с сидеритовыми конкрециями; мощность пачки 12—15 м. В нижней части ее нами собраны Leioceras opalinum Rein., L. comptum Buckm., L. bifidatum Buckm. в верхней ча-

сти появляются представители зоны murchisonae — Leioceras sinon Bayle, L. uncinatum Buckm., L. gotzendorfensis Dorn., Ludwigia murchisonae Sow., L. bradefordensis Buckm. В кровле пачки непосредственно под горизонтом криноидных известняков найдены Leioceras acutum Quenst., L. wilsoni Buckm.

На этих отложениях со следами размыва залегает горизонт криноидных известняков, содержащий в подошве переотложенную фауну аалена, а выше заключающий крупные не определимые до вида Lytoceras и Sonninia. Образования зоны Ludwigia concava, по-видимому, размыты перед отложением базального горизонта криноидных известняков. Последние кверху согласно сменяются толщей глин, в которых непосредственно над известняками нами определены Stephanoceras freycineti Bayle, а в 20 м выше Witchellia subtecta Buckm., характеризующие зоны Otoites sauzei и Witchellia romani нижнего байоса. Горизонт криноидных известняков, судя по стратиграфическому положению и заключенной в нем фауне, должен относиться к самым низам байоса — зоне Sonninia sowerbyi.

Далее базальный горизонт криноидных известняков прослеживается в бассейне р. Кардоник, где южнее хутора Кызыл Октябрь наблюдается следующий восходящий разрез:

1. Темно-серые песчанистые глины с конкрециями сидеритов, а в кровле — с прослоем оолитовых железняков.

В 8—10 м ниже кровли глинистой толщи из горизонтов конкреций нами определены: Leioceras acutum Quenst., L. götzendorfensis Dorn; Ludwigia murchisonae Sow., L. obtusa Quenst. и другие представители зоны Ludwigia murchisonae. Непосредственно под горизонтом из известняков взята Ludwigia casta Buckm., указывающая уже на зону Ludwigia concava верхнего аалена.

2. Серые и розовые криноидные известняки 0,8 м.

В нижней части пласта нами встречены Sonninia crassispinata Buckm. и переотложенные мелкие Ludwigia.

3. Выше, как и в остальных районах, следует глинистая толща, на левом берегу р. Кардоник в основании ее выделяется пачка песчаников мощностью до 9 м. Песчаники залегают вполне согласно с горизонтом криноидных известняков, в нижней части переслаиваясь с ними, но не срезают известняки, как считает Н. В. Живаго.

Известняки с пологими углами падения поднимаются по склону долины р. Кардоник и, огибая плато Ударлон, переходят на левый склон долины р. Кубань. Здесь, в верховьях балки Каракенд, находится наиболее полно фаунистически охарактеризованный разрез верхнеааленских и нижнебайосских отложений:

1. Серые и сиреневые песчанистые глины с горизонтами сидеритовых конкреций . . . . , ... 15 м.

В средней части пачки из сидеритовых конкреций нами выбиты Leioceras decipens Horn., L. acutum Quenst., L. wilsoni Buckm., L. sinon Bayle var. enode Horn., Ludwigia murchisonae Sow., L. bradfordensis Buckm., L. umblicata Buckm., L. falcata Horn. В верхней части появляются формы зоны Ludwigia concava, из которых особенно многочисленны представители Ludwigia casta Buckm. и L. corun Buckm., типичные же виды из группы Ludwigia concava как здесь, так и в разрезе р. Кардоник отсутствуют.

2. Темно-серые глинистые песчаники с Ludwigia casta Buckm . . 0,4 м.

3. Темно-серые песчанистые глины, в кровле с прослоями железистых оолитов . . . . 3 м.

4. Криноидные и песчанистые известняки . . . . 0,6 м.

В известняках собраны крупные Sonninia fastigata Buckm. и S. bouxwellerensis Gillet, характеризующие зону Sonninia sowerbyi нижнего байоса.

5. Вышележащие горизонты байоса представлены в обычной фации темных глин с редкими прослоями глинистых песчаников и горизонтами сидеритовых конкреций.

По направлению к северу и к северо-западу от описанного разреза криноидные известняки постепенно срезают глинистую пачку верхнего аалена у хут. Восток, в верховьях балки Кубыш, ложатся на песчаники нижнего аалена Leioceras opalinum Rein., L. costosum Buckm., L. subcostosum Buckm. Отсюда базальный горизонт байоса прослеживается по левому склону балки Кубыш и далее на север по долине р. Кубань до района стан. Красногорка. В этом направлении базальные образования байоса ложатся последовательно все на более древние горизонты аалена, а несколько севернее устья балки Кубыш переходят на угленосную толщу плинсбаха. Одновременно в северо-восточном направлении происходит изменение фации базальных слоев, сначала верхняя часть криноидных известняков, а затем и весь горизонт замещается песчаниками и гравелитами, которые к стан. Красногорка становятся все более крупнообломочными. Такое явление связано с наличием севернее стан. Красногорка, в районе г. Черкесска, довольно крупного погребенного поднятия, причем рост последнего был, по-видимому, особенно интенсивным в предбайосское и предкелловейское время.

Следует отметить, что в связи с последовательно развивавшейся трансгрессией байосского моря на Черкесское поднятие в северо-восточном направлении базальный горизонт байоса скользит вверх по возрастной шкале. Так, например, по балке Хумара В. П. Казакова обнаружила в известняках Witchellia deltafalcata, а у стан. Красногорка в нескольких метрах выше гравелитов А. Я. Затворницким (2), И. Р. Кахадзе и В. И. Зесашвили (5) и нами собрана богатая фауна верхнего байоса зон Garantiana garantiana и Strenoceras subfurcatum.

Таким образом, как видно из вышеизложенного, горизонт криноидных известняков в южной части рассматриваемого района является базальным образованием байосской глинистой серии и по возрасту относится к отложениям зоны Sonninia sowerbyi.

В северо-восточном направлении при приближении к Черкесскому поднятию базальные слои по возрасту отвечают уже верхней зоне нижнего байоса Witchellia romani.

Краснодарский филиал
Всесоюзного нефтегазового
научно-исследовательского института

Поступило
9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Ансберг, Автореферат канд. диссертации, Ленингр. гос. унив., 1950. [2] А. Я. Затворницкий, Изв. Геол. ком., **33**, № 5 (1914). [3] И. Р. Кахадзе, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1955). [4] И. Р. Кахадзе, А. Л. Цагарели и др., Тр. Геол. инст. АН ГрузССР, геол. сер., **10**, 15 (1957). [5] И. Р. Кахадзе, В. И. Зесашвили, Тр. Инст. геол. АН ГрузССР, **9**, 14, в. 2 (1956). [6] С. С. Кузнецов, Геологическое строение срединной части Сев. Кавказа, Изд. АН СССР, 1956. [7] Е. Е. Мигачева, ДАН, **113**, № 3 (1957). [8] Г. Е. Пилюченко, К стратиграфии юрских и четвертичных отложений бассейнов рр. Урупа и Кубани на Сев. Кавказе, Изд. Сев.-Кав. геол. упр., 1946.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОЛОГИЯ

Э. Н. ЯНОВ

ДЕВОНСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЮГО-ВОСТОЧНОГО ГОРНОГО АЛТАЯ (БАССЕЙН ВЕРХОВЬЕВ р. ЧУИ)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 22 I 1959)

Девонские отложения рассматриваемого района описаны рядом исследователей ([1-8]). После 1947 г. геолого-съемочные и тематические исследования здесь вели Р. Т. Грацианова, Н. С. Коржнев, Л. И. Кравцова, А. И. Родыгин, Г. А. Чернов, И. И. Белостоцкий, А. Б. Дергунов, С. П. Красильников, С. Р. Майзелис, И. Ф. Пожарский, М. А. Черноморский, Б. А. Яковлев и др.

По материалам работ, проведенных до 1955 г., межведомственным совещанием по Сибири принята унифицированная стратиграфическая схема, по которой девонский комплекс бассейна верховьев р. Чуи (мощн. 12 км) расчленялся на 2—3 свиты. Автором, на основании результатов его и Л. Э. Алексеевой работы 1956—1958 гг. и других новейших материалов, предложена рассматриваемая ниже стратиграфическая схема, построенная с применением палеонтологического метода и с учетом цикличности осадконакопления, проявляющейся в чередовании морских и континентальных толщ в разрезе девона.

С а й л ю г е м с к а я с е р и я (D_2e gv), выделенная И. И. Белостоцким в 1956 г., красноцветная континентальная эффузивно-терригенная с подчиненным горизонтом морских известняков. Залегает с перерывом и несогласием на отложениях ордовика (?) и силура. Внутри сайлюгемской серии крупные перерывы в осадконакоплении и несогласия отсутствуют.

Нами сайлюгемская серия подразделена на следующие свиты (снизу вверх): саржематинская, таштыпская и себыстейская. Местами таштыпская свита замещается эффузивами и сайлюгемская серия не может быть расчленена на свиты.

С а р ж е м а т и н с к а я с в и т а (D_2e sr) (стратотип: левый берег р. Саржематы, в 0,7—2,5 км ниже устья пади Делика). В основании свиты залегает терригенная пачка (уландрыкская свита унифицированной схемы) мощностью в бассейне р. Саржематы 650 м, в среднем течении р. Уландрык — свыше 1300 м, а местами до десятков метров; иногда эта пачка выклинивается. Представлена терригенная пачка красноцветными алевролитами и песчаниками, часто косослоистыми, с прослоями серых, зеленых и красноцветных конгломератов, мергелей и сланцев и с базальным горизонтом конгломератов из галек кварца, кварцита и т. д.; имеются горизонты эффузивов, таких же, как в вышележащей пачке.

Верхи разреза свиты слагает эффузивная пачка — фельзиты, альбитофиры, дацитовые порфиры, порфириты, их лавобрекчии, туфобрекчии и туфы. В бассейне р. Кызыл-Шин покровы альбитофиров и порфиритов и их туфы переслаиваются с мощными пачками алевролитов, песчаников и туфопесчаников коричневато-красных, коричневых, желтых и зеленых. Мощность пачки до 1000 м. Общая мощность саржематинской свиты местами превышает 2000 м (среднее течение р. Уландрык).

Саржематинская свита формировалась в континентальных условиях (характерны косая слоистость речного типа, следы капель дождя, трещины

ыхания, борозды размыва, выдержаны красноцветные окраски, фауна сутствует).

Таштыпская свита (D_2e ts) (в Чуйской степи отмечается впервые, выделена в 1949 г. Н. А. Беляковым и В. С. Мелещенко в Южно-Минусинской котловине). В наиболее полных разрезах мощность свиты достигает 60—80 м, и она представлена известняками, темно-серыми и черными кремненными с пластами гипса (падь Делика), или же обохренными мраморизованными плитчатыми известняками (междуречье Себыстей — Ирбисту). В пади Делика известняки по простиранию замещаются шаровыми лавами. В бассейне р. Кызыл-Шин мощность свиты всего 10 м, сложена она известняками, пелитоморфными, водорослевыми и оолитовыми, с прослоями желтых и зеленых мергелей и алевролитов.

В таштыпской свите в пади Делика М. А. Черноморским найдены брахиоподы: Acrospirifer cf. subgregarius Ržon., Eoreticularia cf. sinuata Görich., ospirifer cf. sibiricus Tschern., Camaratoechia sp. (определения М. С. Поповой), видимо верхнеэйфельского возраста. На р. Себыстей Л. Э. Алексеевой встречены остатки криноидей, по мнению Р. С. Елтышевой, среднедевонских,— Cupressocrinus cf. crassus Goldf.,— и кораллов Favosites sp. (определение О. П. Ковалевского). Южнее, в верховьях ключа Азъек, . Р. Майзелисом также собраны остатки кораллов и мшанок. Более полно верхнеэйфельский возраст таштыпской свиты доказывается фауной в Южно-Минусинской, Рувинской и Уйменской впадинах. Для саржематинской свиты условно принят нижнеэйфельский возраст по положению в разрезе и по аналогии с красноцветными эффузивно-терригенными толочковской свитой Южно-Минусинской и Уйменской впадин, чаанекской и саглинской свитами. Таштыпские известняки — нормально-морские; в бассейне р. Кызыл-Шин намечается опресненная, мелководная, прибрежная часть бассейна; пласты гипса накопились при отступлении таштыпского моря в лагунах.

Себыстейская свита (D_2gv sb) (стратотип: левый берег .Себыстей, в 4,5—6 км выше слияния ее с р. Кок-Узек). В междуречье Себыстей — Ирбисту в основании свиты залегают песчаники сероватo-фиолетовые, реже серовато-зеленые, кварцево-полевошпатовые с прослоями фиолетовых и серых тонкослоистых алевролитов и аргиллитов; выше преобладают серые и зеленовато-серые кварцево-полевошпатовые и кварцевые песчаники горизонтально-и косослоистые, в верхах свиты фиолетовые, с прослоями гравелитов и конгломератов из гальки кварца, алевролитов и песчаников и с пластами серых и черных, реже зеленовато-серых и фиолетовых алевролитов и пепловых туфов дацитового порфира. Неполная мощность свиты до 1200 м. В среднем течении р. Уландрык, по материалам Г. А. Черова и Р. Т. Грациановой, себыстейская свита представлена желтовато- зеленовато-серыми фельзитами, реже фельзит-порфирами и кварцевыми порфирами, переслаивающимися с розоватыми и лиловыми туфами и туфобрекчиями. Мощность свиты 1500 м.

В бассейне р. Кызыл-Шин свита сложена красноцветными алевролитами и мелкозернистыми песчаниками, обычно тонко и неправильно переслаивающимися, горизонтально- и диагональнослоистыми в низах разреза с —3 пластами туфа альбитофира и плагиопорфирита. Мощность 700 м.

Нами принят нижнеживетский возраст себыстейской свиты по положению ее в разрезе выше таштыпской свиты и по аналогии с красноцветными эффузивно-терригенными абаканской свитой Минусинских котловин, атакильской и ихедушиингольской свитами Тувы.

Себыстейская свита сформировалась в континентальных условиях, и лишь в бассейне р. Себыстей существенное значение имеют озерные (или лагунные) фации.

Юстыдская серия (D_2gv D_3fr) выделена в 1955 г. С. П. Краильниковым, представлена сероцветными терригенными и реже карбонатными морскими отложениями с подчиненным горизонтом пестроцветных терригенных континентальных отложений. В районе Чуйской степи несо-

гласно залегает на сайлюгемской серии девона; в хр. Северо-Чуйском, рас положенном западнее, эти серии залегают согласно и соединены постепенным переходом. Внутри юстыдской серии крупные перерывы в осадконакопле нии и несогласия отсутствуют.

Юстыдская серия подразделяется нами на следующие свиты (сниз вверх): ташантинская, узунтальская и барбургазинская.

Ташантинская свита (D_2gv th) выделена в 1955 г. С. П. Кра сильниковым. В наиболее полном разрезе ташантинской свиты — на р. Ал ты-Гимате — преобладают песчаники тонко- и мелкозернистые, темно серые и зеленовато-серые, аркозовые и кварцево-полевошпатовые, тонко горизонтальнослоистые; алевролиты и аргиллиты темно-серые и черные, пе реходящие местами в зеленый филлит, с пачками среднезернистого аркозо вого песчаника и реже темно-серого известковистого мергеля и известняка. В основании разреза — конгломераты. Аргиллиты распространены глав ным образом в верхах свиты. Мощность до 4000—5000 м.

В низах ташантинской свиты, на р. Алты-Гимате, встречена фауна Theo dossia schmidti (Stuck.), Pterinea minussinensis Stuck. и др. (определения ав тора), характерная для нижних бейских слоев Минусинских котловин (верх неживетский подъярус).

В самых верхах ташантинской свиты, в бассейне р. Кызыл-Шин, развит разнообразная фауна, в том числе брахиоподы Schizophoria tulliensus (Van.) Megastrophis concava (Hall), Plicochonetes setigera (Hall), Productella spinu licosta Hall, P. spinigera Kindle, Waagenoconcha nekhoroschewi Nal., Unci nulus altaicus Ržon., Atrypa waterlooensis Webst. var., Euryspirifer chee hiel (Kon.), Brachyspirifer martianofi (Stuck.), B. Kizy. schinus Grat., Rhyn chospirina ex gr. lopatini (Stuck.), Rh. stuckenbergi Ržon., Athyris concen trica Buch. и др. (25 форм) (определения автора); трилобиты Dechenella aff. verneuili Barr. и Dechenella sp. n. (определения З. А. Максимовой); ко раллы Thamnopora cervicornis (Blainv.), Favosites basalticus Lec., Theco stegites sp., Zmeinogorskie bublichenkivi Spass., Nicholsoniella sp. n., Taby lophyllum sp., Phillipsastraea ex gr. pentagona (jonsd.), Phillipsastraea sp. n. (определения Б. С. Соколова и Н. Я. Спасского); криноидеи и мшанки, мо нографически описанные В. П. Нехорошевым ([6]). Фаунистические комплек сы вполне/однозначно указывают на верхнеживетский возраст ташантинской свиты в целом. Ташантинская свита формировалась в нормально-морских условиях, на Кызыл-Шинском участке — в прибрежно-морских; в бассейне же р. Алты-Гимате господствуют фации подводной части дельт.

Узунтальская свита (D_3fr us) (стратотип: правый берег р. Кызыл-Шин, в 2,3—2,5 км выше поворота реки от меридионального тече ния к широтному). Во всех разрезах, расположенных к востоку от бассей на р. Чаган-Узун, узунтальская свита представлена алевролитами, фиоле товыми, коричневато-красными и зелеными, с прослоями (1—3 м, иногда до 25 м мощностью) песчаника мелко- и среднезернистого, кварцево-полево шпатового и аркозового, желтого и зеленого. Породы неслоистые, гори зонтально- и диагональнослоистые, местами с асимметричными знаками ряби и трещинами усыхания; встречаются остатки пресноводных рыб — Bo thriolepis sp. и др. (определение Д. В. Обручева), а в низах свиты, у п. Та шанты — остатки филлопод — Sphaeres theria celsa Novoj., Trigones theria timanica (Lutk.) и др. (определения Н. И. Новожилова). Судя по тек стурам пород и фауне, — это континентальные отложения. Мощность свиты на р. Кызыл-Шин 120—300 м, в районе пади Согонолу 550—900 м, близ г. Табошок 700 м, в бассейне р. Алты-Гимате около 250 м.

Западнее, в бассейне р. Чаган-Узун, в разрезе свиты чередуются кон тинентальные и морские пачки (снизу вверх): пачка I — красноцветные алев ролиты, желтые и фиолетовые песчаники (континентальные); пачка II — желтые песчаники (морские); пачка III — песчаники и алевролиты, желтые, зеленые и фиолетовые (континентальные, отчасти морские); пачка IV — зеленые алевролиты с прослоями известняка и песчаника (морские); пачка

— красноцветные алевролиты и песчаники (континентальные). Неполная мощность свиты около 1100 м.

В морских пачках встречается фауна, в IV пачке весьма разнообразная. Автором собраны и определены брахиоподы Douvillina dutertrii (Murch.), Aulacella eifeliensis (Vern.), Schellwienella umbraculum Schl., Plicochonetes setigera (Hall), Productella spinulicosta Hall, P. productoides (Murch.), Pugnax rigauxi Mark., Euryspirifer cf. cheehiel (Kon.), Lamellispirirer mesocostalis (Hall) var. tricostata Ržon., Cyrtospirifer schelonicus Nal., Rhynchospirina stuckenbergi Ržon., Athyris concentrica Buch., Athyris bayeti Rigaux., Anathyris peetzi Khalf. и др. (23 формы). Мшанки описаны П. С. Краснопеевой (2). Фауна несомненно франская, но примесь характерных верхнеживетских форм и отсутствие Anathyris phalaena (Phill.), появляющегося в барбургазинской свите, позволяют относить ее к низам нижнефранского подъяруса. Фауна рыб и листоногих ракообразных также характерна для франского яруса.

Барбургазинская свита (D_3fr bb) выделена С. П. Красильниковым в 1955 г.* В наиболее полном разрезе (бассейн р. Бар-Бургазы) мощность свиты достигает 6500 м, представлена свита песчаниками тонкозернистыми, темно-серыми, тонко-горизонтально- и диагональнослоистыми, кварцево полевошпатовыми; алевролитами и алевритовыми аргиллитами, темно-серыми и черными, местами желтыми и зелеными. Обособляются пачки с многочисленными слоями средне- и мелкозернистых аркозовых песчаников розовато-серых, реже зеленовато-серых и оранжево-желтых и кварцево-полевошпатовых среднезернистых серых песчаников.

Своеобразный тип разреза свиты, отличающийся заметным участием грубообломочных пород (серые и черные песчаники, алевролиты, конгломераты и гравелиты мощностью до 2000 м) прослежен А. Б. Дергуновым и др. в осевой части Курайского хребта, в бассейне р. Ильдугем.

В низах барбургазинской свиты бассейна р. Кызыл-Шин распространена богатая фауна. Автором собраны и определены брахиоподы Schuchertella chemungensis Conr., Aulacella eifeliensis (Vern.) var. subtetragona Görich., Plicochonetes setigera (Hall), Productella subaculeata (Murch.), P. spinulicosta Hall, Cyrtospirifer achmet Nal., C. schelonicus Nal., Lamellispirifer novosibiricus (Toll), Anathyris phalaena (Phill), и др. (всего 23 формы). Мшанки описаны В. П. Нехорошевым (6). В верхах свиты, на р. Бар-Бургазы, нами найдены остатки брахиопод Lingula beliakovi Janov и растений Archaeopteris archetypus Schm. и Niayssia altaica sp. n. (близкая к N. plumata Zal.), по мнению Г. П. Радченко и Н. М. Петросян, верхнефранских. Барбургазинская свита формировалась в морской обстановке, причем в начале барбургазинского времени существовали условия открытого моря, а позднее происходило опреснение бассейна и приближение береговой линии; преобладание получили отложения подводной части дельт.

Девонские отложения, более молодые, чем барбургазинская свита, на юго-востоке Горного Алтая неизвестны.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
23 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Н. Н. Горностаев, Сборн. Ойротия, М.—Л., 1937. 2 П. С. Краснопеева, Матер. по геол. Зап. Сиб. края, № 20 (1935). 3 В. А. Кузнецов, Вестн. Зап.-Сиб. геол.-гидрогеодезич. треста, в. 5 (1934). 4 Д. В. Наливкин, Матер. Центр. научно-иссл. геол.-разв. инст., общ. сер., сборн. 3 (1938). 5 В. П. Нехорошев, Тр. Всесоюзн. геол.-разв. объединения, в. 177 (1932). 6 В. П. Нехорошев, Палеонтология СССР, **3**, ч. 2, в. I (1948). 7 Л. Л. Халфин, Матер. по геол. Зап.-Сиб. края, № 20 (1935). 8 Л. Л. Халфин, Изв. Томск. политехн. инст., **65**, 1 (1948).

* Из состава барбургазинской свиты С. П. Красильникова автором выделена узунтальская свита; в барбургазинскую свиту включены литологически тождественные ей отложения, именовавшиеся Н. С. Коржневым «богутинской формацией», так как в 1957 г. Б. Я. Яковлевым и др. доказана их одновозрастность с верхами барбургазинской свиты в ее стратотипе.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

МИНЕРАЛОГИЯ

ФАНЬ ДЭ-ЛЯНЬ

О ПИРОСМАЛИТЕ В МЕСТОРОЖДЕНИИ ВАФАНЗЫ, КНР

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 21 III 1959)

Пиросмалит $(Mn, Fe)_8Si_6O_{15}(OH, Cl)_{10}$, как один из очень редко встречающихся железо-марганцевых минералов, был обнаружен в последнее время автором в месторождении Вафанзы (КНР). До сих пор он был известен лишь в месторождениях Нордмарк и Даннемора (Швеция), Стерлинг Хилл (Нью Джерси, США), Брокен Хилл (Новый Южный Уэльс, Австралия) и Киуразава (Япония). Первые описания пиросмалита из шведских месторождений относятся еще к XIX веку. В последнее время некоторыми авторами опубликованы результаты более точных и детальных исследований этого минерала.

Фрондель и Бауер ([1]) описали пиросмалит из своеобразного цинкового месторождения Стерлинг Хилл, где он встречается в виде прожилков и наблюдается в ассоциации с фриделитом, бементитом и виллемитом. Было проведено оптическое, рентгеновское и химическое исследования минерала. Исходя из соотношения содержаний в минерале закиси марганца и железа (MnO 39,09%, FeO 12,43%), авторы предложили назвать его манганопиросмалитом.

Осборном ([2]) и Стиллуэллом и Мак-Андрю ([3]) был описан пиросмалит из высокотемпературного свинцово-цинкового месторождения Брокен Хилл. Рудные тела этого месторождения сложены сульфидами свинца и цинка, силикатами марганца (родонит и марганцевый гранат), магнетитом и др. Пиросмалит в них встречается либо в пустотах и трещинах в виде гексагональных пластинок (толщиной 1,5 см и шириной 3 см), либо как второстепенный, но сравнительно широко распространенный минерал в ассоциации с галенитом, сфалеритом, бустамитом, гранатом и кнебелитом.

Указанные выше авторы изучали пиросмалит с помощью оптических, рентгеновских (дебаеграммы и лауэграммы) и химических методов. На основании повышенного содержания марганца в минерале Осборн ([2]) назвал его манганопиросмалитом, хотя он не отличается от пиросмалита ни по данным дебаеграмм, ни по размерам элементарных ячеек, ни по оптическим свойствам. Стиллуэлл и Мак-Андрю ([3]) отмечают, что пиросмалит образуется путем замещения кнебелита и что различные соотношения железа и марганца в нем могут объясняться их первоначальным соотношением в безводных силикатах. Учитывая эти данные, а также весьма незначительные изменения оптических и других свойств по мере изменения химического состава, они считают выделение марганцевой разновидности пиросмалита (манганопиросмалита) бессмысленным.

Пиросмалит, описанный Ватанабе ([4]) в месторождении Киуразава, встречается как один из главных рудных минералов марганцево-железистых силикатных руд.

Рудные тела залегают в палеозойских метаморфизованных тонкослоистых и массивных кремнистых породах и сланцах первоначально осадочного происхождения, интрудированных массивами гранодиорита, вероятно мезозойского возраста. Руды в месторождении сложены, главным образом, силика-

ии железа и марганца. Пиросмалит встречен в виде грубозернистых агре-гов (иногда до 3 см в поперечнике) вместе с кнебелитом, спессартином, роксмангитом, сульфидами (сфалерит, пирротин) и др. Часто наблюдается, безводные силикаты марганца — родонит и кнебелит — замещаются росмалитом. Ватанабе считает, что пиросмалит и кнебелит образуются тем пирометасоматоза в связи с интрузией гранодиорита.

Геологические условия нахождения и минеральная ассоциация пиросма-та, впервые обнаруженного нами в месторождении Вафанзы (Северо-Во-чный Китай), сильно отличаются от тех, которыми характеризуются упо-нутые выше месторождения.

В пределах рудного поля широко развиты нижнепалеозойские осадоч-е породы. Лишь местами встречаются выходы андезитов и диабазов виде даек и силл. Рудоносные пачки, сложенные пластообразными или нзовидными рудными телами, находятся в верхнесинийских толщах сла-метаморфизованных известняков, глинистых и слюдисто-кварцевых анцев и алевролитов.

По минеральному составу в месторождении Вафанзы выделяются несколь-типов руд: манганитовые, браунитовые и родохрозитовые*. Близ кон-ктов рудных пачек с силлами и дайками андезитов и диабазов наблюдается нтактово-метасоматическое изменение руд.

Пиросмалит в виде мелких зернышек (0,04—0,2 мм в поперечнике) очень сно связан с родохрозитовыми рудами, в которых он распространен до-льно широко. Помимо родохрозита в этих же рудах пиросмалит встречает-в тесной ассоциации с хлоритом и графитом.

Выделения его чаще всего представлены мелкими пластинчатыми кри-аллики, а более или менее крупные — радиально-лучистыми агрегатами. ıросмалит в прозрачных шлифах бесцветен с зеленоватым оттенком. Обла-ет слабым плеохроизмом: по N_p — зеленовато-белый, по N_g — светло-зе-ный. Угасание прямое, удлинение положительное. Величины светопре-мления для λ 589 mμ следующие: N_g — 1,671$\pm$0,001, N_p —1,636$\pm$0,001, $_g$ — N_p = 0,035$\pm$0,001. Оптически отрицательный, одноосный или дву-ый с очень малым углом оптических осей.

Для более точной диагностики минерала он был отобран из прозрачных лифов, после снятия покровного стекла, под микроскопом на рентгеновский ализ. При этом не удалось избежать примеси родохрозита. Рентгеновская емка проводилась с железным излучением, диаметр камеры 2 R — 57,3 мм; аметр образца d — 0,6 мм. Анализ выполнен М. Т. Янченко в рентгеномет-ческой лаборатории ИГЕМ АН СССР. Полученные данные рентгеновско-анализа пиросмалита месторождения Вафанзы приведены в табл. 1.

Сравнение данных рентгеновского анализа пиросмалита из разных ме-рождений показывает хорошее совпадение не только главных линий льшой интенсивности, но и почти всех остальных линий. Некоторые ли-и (2,82, 1,998, 1, 757) на дебаеграммах пиросмалита из месторождения Ва-нзы объясняются присутствием в нем родохрозита. Присутствие на дебае-амме пиросмалита из месторождения Брокен Хилл большого числа линий ень слабой интенсивности, отсутствующих в дебаеграммах пиросмалитов Стерлинг Хилл и Вафанзы, объясняется, очевидно, наличием посторонних имесей в пиросмалите месторождения Брокен Хилл.

Для определения содержания хлора была проанализирована проба кар-натной руды, содержащей по наблюдениям в прозрачных шлифах около % пиросмалита. Анализ, выполненный И. Никитиной, показывает присут-вие в руде 1,92% Cl. Содержание хлора в чистом пиросмалите по литера-рным данным составляет около 4%. Таким образом, количество хлора пробе соответствует содержанию его в пиросмалите.

В карбонатных рудах месторождения Вафанзы пиросмалит прежде его встречается в родохрозите, причем размер и формы его выделений за-

* По данным химических анализов, в родохрозите постоянно содержится неболь-е количество железа.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния $d(hkl)$ и относительная интенсивность (I) дифракцио ных линий на дебаеграммах пиросмалита

1		2		3		1		2		3	
I	$d(hkl)$, Å	I	$d(hkl)$, Å	I	$d(hkl)$, Å	I	$d(hkl)$, Å	I	$d(hkl)$, Å	I	$d(hk$ Å
2	11,5	3	11,60	8*	10,36	следы	1,608	—	—	—	—
8	7,16	10	7,16	9	7,07	следы	1,588	—	—	—	—
1/2	6,65	1	6,71	—	—	следы	1,566	—	—	—	—
3	6,06	3	6,09	1*	6,20	5	1,521	5	1,523	4	1,51
1/2	5,74	1	5,77	—	—	1/2	1,459	—	—	1	1,44
2	4,87	2	4,886	2*	4,70	следы	1,427	1	1,432	—	—
1	4,50	1	4,509	—	—	4	1,419	2	1,419	3	1,41
2	4,35	1	4,376	2	4,32	следы	1,397	1**	1,406	—	—
2	3,73	2	3,736	—	—	2	1,370	2	1,371	1	1,37
5	3,58	8	3,583	5	3,53	2	1,342	2	1,342	2	1,33
4	3,41	4	3,419	2	3,38	следы	1,287	2	1,285	1	1,30
1/2	3,34	3	3,338	—	—	3	1,282	—	—	2	1,27
следы	3,15	—	—	—	—	1/2	1,268	1	1,266	—	—
2	3,03	2	3,035	—	—	следы	1,259	—	—	—	—
1	2,89	2	2,882	—	—	следы	1,245	—	—	—	—
—	—	—	—	7	2,82	3	1,238	1	1,238	2	1,23
1	2,77	2	2,770	—	—	следы	1,226	—	—	—	—
10	2,69	9	2,683	10	2,70	следы	1,216	—	—	—	—
следы	2,61	—	—	—	—	следы	1,192	1	1,194	1	1,19
1/2	2,52	2	2,549	—	—	1/2	1,178	—	—	1	1,17
1	2,38	2	2,385	2	2,38	следы	1,152	—	—	—	—
—	—	1	2,334	—	—	1/2	1,142	—	—	—	—
7	2,25	7	2,251	8	2,23	4	1,126	2*	1,126	3	1,12
следы	2,20	—	—	—	—	следы	1,118	—	—	—	—
следы	2,13	1*	2,102	2	2,16	1	1,102	1**	1,106	3	1,09
1/2	2,09	—	—	3	1,998	следы	1,094	—	—	—	—
следы	2,02	—	—	—	—	2	1,0873	2**	1,089	—	—
следы	1,930	—	—	—	—	4	1,0820	2**	1,082	4*	1,08
следы	1,912	—	—	—	—	следы	1,060	1**	1,063	—	—
следы	1,892	—	—	—	—	4	1,0472	1**	1,047	4	1,04
5	1,840	4	1,843	6	1,830	1/2	1,0298	—	—	1	1,02
следы	1,797	1**	1,790	—	—	1/2	1,0180	—	—	—	—
1/2	1,766	1	1,768	4	1,757	1/2	1,0100	—	—	—	—
следы	1,734	1*	1,733	—	—	следы	1,0055	—	—	—	—
5	1,672	5	1,672	5	1,665	5	0,9953	—	—	—	—
4	1,629	4	1,627	4	1,620						

Примечание. 1—пиросмалит из месторождения Брокен Хилл, Австралия ([3 2—пиросмалит из месторождения Стерлинг Хилл, США ([1]); 3 — пиросмалит из мест рождения Вафанзы, КНР.

* Размытые линии.
** Очень размытые линии.

висят от крупности зерен родохрозита. В крупнозернистых родохрозита развиваются обычно хорошие мелкие пластинчатые кристаллики или ради ально-лучистые агрегаты пиросмалита. В оолитовых родохрозитовых руда отчетливо наблюдаются различные стадии замещения родохрозита пиросма литом. На рис. 1 показаны типичные концентрически-зональные оолиты р дохрозита, пространство между которыми выполнено кремнистой массой, с

Рис. 1. Концентрически-зональные оолиты родохрозита, сцементированные кремнист массой с пылевидным графитом (черное). Пластинчатые кристаллики пиросмалита распол жены в центральной части большого оолита (справа), а также в кремнистой массе, слага щей ядро и один из концентров двух нижних оолитов. Серое — хлорит. Прозрачны шлиф. 30×

Рис. 2. Округлые выделения пиросмалита, возникшие путем замещения оолитов родох зита. Центральные части сложены радиально-лучистыми агрегатами, а периферическ мелкими пластинчатыми кристалликами пиросмалита. Последние наблюдаются также в ц ментирующей хлоритовой массе (черное). Прозрачный шлиф. Николи скрещенные. 30

Рис. 3. Прожилковидные выделения пиросмалита (белое) в крупнозернистом родохрози (серое). Черное — хлорит. Прозрачный шлиф. 46×

Рис. 4. Мелкие пластинчатые выделения пиросмалита (белое) среди цемента обломков чр вычайно тонкозернистого родохрозита (темное). Отдельные черные выделения — хлори Прозрачный шлиф. Николи скрещенные. 46×

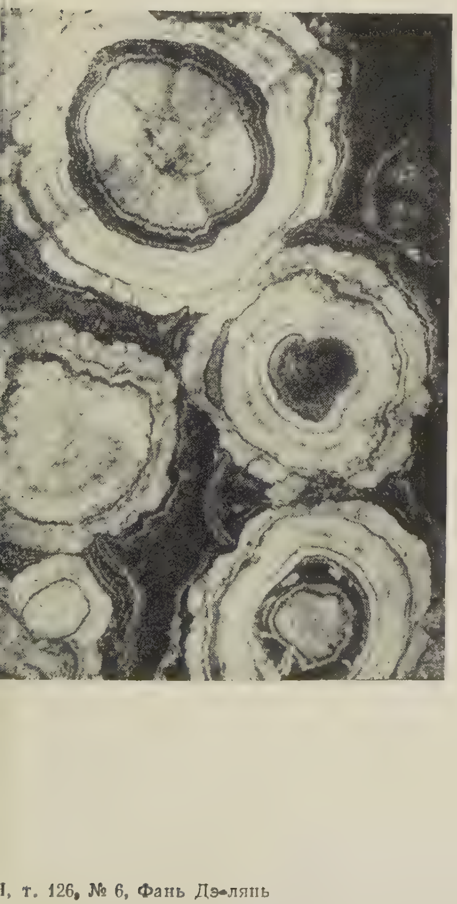


Рис. 1

Рис. 2

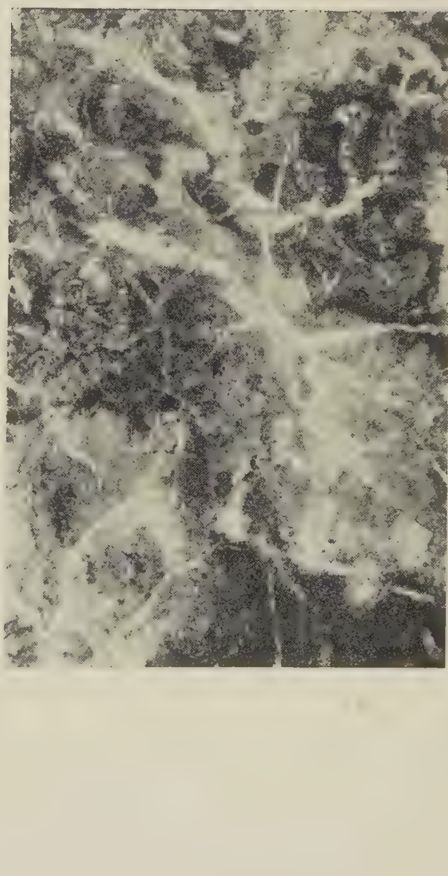


Рис. 3

Рис. 4

ржащей большое число мельчайших пылевидных выделений графита, окрашивающих ее в черный цвет. Кварц с графитом и хлорит слагают также дельные концентры в оолитах. Пиросмалит, представленный пластинчатыми кристалликами, как это видно на снимке (рис. 1), слагает темные центральные части оолитов и развивается в некоторых кремнистых концентрах. ри скрещенных николях выделения пиросмалита видны гораздо отчетвее.

Иногда пиросмалит настолько полно замещает оолиты родохрозита, что нцентрически-зональное строение их не сохраняется или наблюдается мерами в виде реликтов. На рис. 2 среди черной хлоритовой массы можно видеть округлые выделения пиросмалита, образовавшиеся за счет оолитов дохрозита. Центральные части выделений сложены довольно крупными о 0,2 мм) радиально-лучистыми агрегатами пиросмалита, а периферические сти состоят из мелких пластинчатых кристалликов пиросмалита, наблюющихся также и среди хлоритовой массы.

В крупнозернистых родохрозитах пиросмалит встречается местами в виде нких прожилковидных выделений (рис. 3). Эти прожилки располагаются в иде расходящейся из центра сетки и характеризуются неправильной формой и выклиниванием к периферии. Своеобразие их формы и расположения бусловлено, по-видимому, тем, что они выполняют трещинки усыхания в одохрозитовой массе.

В чрезвычайно тонкозернистых родохрозитовых рудах пиросмалит вме е с хлоритом встречается в большом количестве в цементе обломков родорозита (рис. 4). Он наблюдается в виде хорошо образованных пластинатых кристалликов и небольших радиально-лучистых агрегатов. В самих одохрозитовых обломках пиросмалит присутствует в незначительном количестве. Обычно он образуется по границам обломков в виде сплошной онкозернистой каемки. К центру обломков число зерен пиросмалита быстро меньшается и они бывают представлены тончайшими пластинчатыми кристалликами с неровными, как бы разъеденными очертаниями. Иногда стречаются мелкие хорошо образованные кристаллики.

Большой интерес представляет присутствие в карбонатных рудах с пиросмалитом тонких (до 1 мм) кварцевых прожилков, содержащих различные ульфиды: халькопирит, сфалерит, пирротин, галенит, пирит, марказит. Пиросмалит в этих прожилках наблюдается в виде хорошо образованных ластинчатых кристалликов.

Приведенные выше условия нахождения пиросмалита позволяют считать, то он возникает относительно позже сформирования осадочных карбонатых руд марганца. Образование его связано, по-видимому, с привносом хлоа при пропитывании карбонатных руд гидротермальными растворами. Источниками последних могли послужить изверженные породы, проявления оторых в виде силлов и даек андезитов известны в районе месторождения.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Л. И. Щабыину, оказавшему помощь при диагностике пиросмалита, М. Т. Янченко и И. Никитиной, выполнившим рентгеновский анализ и химическое определеие хлора.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
19 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Frondel, L. Bauer, Am. Mineral., **38**, № 9/10, 755 (1953). [2] H. Osorne, Am. Mineral., **41**, № 7/8 (1956). [3] F. Stillwell, J. McAndrew, Mineral. Mag., **31**, № 236, 371 (1957). [4] T. Watanabe, A. Kato, Mineral. J., **2**, № 3, 80 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ГЕОХИМИ

В. А. ЛЕОНОВА

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ НА ПАРАМЕТР ЯЧЕЙКИ УРАНИНИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 I 1959)

Непостоянство параметра элементарной ячейки уранинита неоднокра но отмечалось в литературе. В качестве основной причины этого явлен обычно указывается различная степень окисленности природных уранин тов. На примере уранинитов, бедных Th и TR, Г. А. Сидоренко ([3]) показа постепенное сокращение параметра ячейки по мере увеличения общей ок сленности минерала. Аналогичные исследования, проведенные нами, пок зали, что возрастание коэффициента общей окисленности уранинита на 0,0 вызывает в среднем уменьшение параметра его ячейки на 0,0003 Å (коэ фициент окисленности вычисляется как отношение атомных количес $\frac{U^{6+}}{U^{4+}+U^{6+}}$). Влияния других особенностей химического состава природных ур нинитов — содержание примесей Th, TR, Pb — на размеры элементарн ячейки минерала обычно не учитываются.

В настоящей статье рассматривается зависимость параметра элемента ной ячейки уранинитов от содержания в них радиогенного свинца и изомор ных примесей Th и TR. В основе статьи лежат результаты изучения сер образцов уранинита из редкоземельных пегматитов одного из районов Сове ского Союза.

Таблица 1

Химический состав уранинитов

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
UO_2	46,41	44,34	42,69	38,40	36,57	35,41	33,66	31,16	29,20	23,07	23,09	18,92	16,64	6,
UO_3	28,32	27,27	31,02	35,71	34,71	37,93	38,17	43,17	45,06	51,29	52,27	55,53	59,95	66,
PbO	20,90	18,01	20,59	20,96	20,41	20,02	20,59	19,85	20,72	19,44	19,91	20,67	19,94	20,
ThO_2	0,12	0,85	2,08	2,33	3,96	0,15	1,97	2,27	2,33	2,09	2,24	1,68	2,02	2,
TR_2O_3	3,35	9,08	3,62	2,60	3,54	5,75	5,61	2,60	1,83	2,44	2,49	2,34	0,55	3,
$Fe_2O_3(+Al_2O_3)$	нет	0,45	—	—	сл.	нет	—	сл.	сл.	сл.	—	сл.	сл.	—
CaO	0,74	—	—	—	0,64	0,74	—	0,76	0,67	1,42	—	0,69	0,74	—
MgO	0,16	—	—	—	0,17	нет	—	0,19	0,19	0,25	—	0,17	0,16	—
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,
Уд. вес	8,71	8,28	8,69	—	8,78	8,10	8,38	8,95	8,77	8,57	8,50	8,11	8,91	6,

Примечание. Анализы *1* и *6* — по Л. В. Комлеву ([1]) (редкие земли иттриевс группы). Анализ *2* — по И. Е. Старику и др. ([5]); содержания U^{IV}, U^{VI}, Pb, Th, T нами пересчитаны на весовые проценты окислов. Анализы *3—5*, *7—14* выполнены н кафедре аналитической химии ЛГУ М. Н. Бахваловой и Е. В. Власовой под руковод ством И. А. Церковницкой.

Данные о химическом составе исследованных уранинитов приведены табл. 1. Анализы уранинитов пересчитаны на 100% с исключением SiO и потери при прокаливании и расположены в порядке постепенного ув личения отношений $UO_3:UO_2$. Табл. 1 показывает, что исследованны

Ураниниты значительно окислены, содержат большое количество радиогенного свинца *, а также существенную примесь редких земель и тория.

Все анализированные ураниниты были изучены нами рентгенометрически. Исследование проводилось методом порошка в камерах РКД с диаметром 57,3 мм, с использованием неотфильтрованного Cu-излучения трубки БСВ. Условия съемки: 35—40 кв, 16—18 ма, диаметр столбика 0,5 мм, экспозиция 6—7 час. Для защиты пленки от радиоактивного излучения образцов применялся двойной слой фольги. Замеры большинства линий дебаеграмм производились на горизонтальном компараторе ИЗА-2 с точностью ±0,01 мм. Значения углов отражения исправлялись по внутреннему стандарту (NaCl). Параметры элементарной ячейки исследованных уранинитов, полученные путем расчета и индицирования дебаеграмм и выведенные по 13—16 частным значениям, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, параметр элементарной ячейки исследованных образцов варьирует в пределах 5,465 — 5,484 Å.

Для чистого UO_2 ребро элементарного куба, как известно, составляет 5,47 Å. Отклонение параметра элементарной ячейки природных уранинитов от этого значения зависит от двух основных факторов: степени окисленности минерала и характера и содержания в нем элементов-примесей (Th, TR, Pb).

Таблица 2

Параметр элементарной ячейки уранинитов

№ обр.	a_0, Å	Δa_0, Å	№ обр.	a_0, Å	Δa_0, Å
1	5,472	0,002	8	5,474	0,003
2	5,465	0,002	9	5,482	0,002
3	5,475	0,002	10	5,469	0,002
4	5,483	0,003	11	5,477	0,003
5	5,476	0,002	12	5,484	0,002
6	5,475	0,002	13	5,472	0,002
7	5,474	0,002	14	5,480	0,005

Влияние отдельных элементов, изоморфно замещающих U^{4+} в решетке уранинита, различно. Ионный радиус Th^{4+} несколько больше радиуса U^{4+} (1,10 Å и соответственно 1,05 Å по Гольдшмидту ([9]); 1,02 Å и 0,97 Å по Аренсу ([7])), и, следовательно, вхождение Th^{4+} на место U^{4+} в структуре уранинита должно увеличивать параметр ячейки последнего.

Редкие земли иттриевой группы, присутствующие в изученных уранинитах, имеют радиусы иона по сравнению с U^{4+}: $R_i(Eu^{3+}—Lu^{3+}) = 0,98—0,85$ Å, $R_i Y^{3+} = 0,92$ Å (по Аренсу), и, следовательно, вхождение их в решетку уранинита должно уменьшать параметр элементарной ячейки минерала.

Относительно формы нахождения радиогенного свинца в решетке уранинита высказывались различные предположения. Некоторые исследователи считают, что Pb в уранинитах находится либо в виде атомарного рассеяния ([6,4]), либо в виде твердой фазы окислов ([4]). Существует также указание на расположение свинца в структуре минералов по границам блоков ([3]). Если последние предположения правильны, то в уранинитах, содержащих Pb до 20 ат. % и более, следовало ожидать проявления на рентгенограммах самостоятельной фазы свинца, что на нашем материале не отмечается.

Согласно данным Вассерштейна ([10-12]), радиогенный свинец в форме Pb^{4+} занимает в структуре уранинита место U^{4+}, и вхождение его в решетку значительно сокращает параметр ячейки.

Возможность существования Pb^{4+} в решетке уранинита, как нам представляется, весьма ограничена, так как Pb^{4+} является сильнейшим окислителем, в присутствии которого должно происходить окисление U^{4+} и соответственно переход Pb^{4+} в Pb^{2+}. Наиболее вероятной формой нахождения радиогенного свинца в уранинитах является Pb^{2+}, причем последний располагается в узлах решетки. Это предположение согласуется с

* Радиогенный характер свинца в изученных уранинитах доказан рядом исследователей (([2], [6], [1], [5]) и др.).

данными Фрондела и Барнеса ([8]), показавших изоструктурность UO_2 и синтезированного ими кубического $Pb^{2+}(U^{6+}O_2)O_2$, имеющего парамет[р] 5,600 Å. Учитывая различие в радиусах ионов Pb^{2+} (1,20 Å по Аренс[у] и 1,32 Å по Гольдшмидту) и U^{4+}, можно ожидать увеличения параметр[а] ячейки уранинита с повышением содержания в нем радиогенного свинца. Это увеличение в известной мере должно компенсироваться меньшим радиусом U^{6+}, возникающим в процессе самоокисления в количестве, эквивалентном количеству радиогенного свинца.

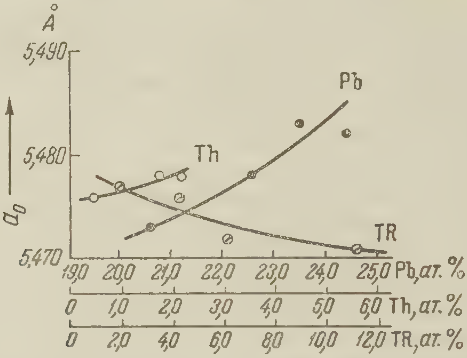


Рис. 1. Зависимость между размерами элементарной ячейки уранинита и содержанием в нем Pb, Th, TR

Влияние элементов-примесей на параметр элементарной ячейки отчетливо видно на примере исследованных уранинитов. На графике (рис. 1) показана зависимость между a_0 изученных уранинитов и содержанием в них Pb, Th, TR (в атомных процентах). Для построения графика использовались данные табл. 3.

Таблица 3

Параметры ячейки для уранинитов с различным содержанием элементов-примесей

Pb				Th				TR			
№№ обр.	ат. %	a_0, Å		№№ обр.	ат. %	a_0, Å		№№ обр.	ат. %	a_0, Å	
		а	*б*			*а*	*б*			*а*	*б*
2,10 6,8	20,6	5,467	5,473	1,6,2	0,5	5,471	5,476	13,9	2,0	5,477	5,477
5,13	22,6	5,474	5,478	12,7, 13,10	1,8	5,475	5,478	10,12,11 4,8	4,3	5,477	5,476
1,11, 12,7, 3,9,14	23,5	5,478	5,483	8,3,9,11, 4,14	2,2	5,478	5,478	1,5, 3,14	6,2	5,476	5,472
4	24,4	5,483	5,482	—	—	—	—	7,6,2	11,3	5,471	5,471

Примечание. Исследованные образцы в таблице сгруппированы в разряды с <22; 22—23; 23—24; >24 ат. % Pb, <1,0; 1,0—2,0; 2,0—3,0 ат. % Th, <3,5—5,0; 5,0—7,5 и >7,5 ат. % TR. Атомные проценты Pb, Th, TR для каждого образца получены при пересчете анализов табл. 1 на кристаллохимические формулы. В графах *а* приведены средние значения a_0 для каждого из разрядов; в *б* — эти же значения, исправленные на разницу в средних содержаниях Pb, Th, TR между отдельными разрядами. Вводилась также поправка на разницу в степени окисленности образцов, отнесенных к каждому разряду.

Кривые на рис. 1 показывают, что с возрастанием содержания Pb и Th параметр элементарной ячейки уранинита правильно увеличивается; примесь редких земель иттриевой группы, наоборот, вызывает уменьшение параметра. Согласно расчетам, вхождение 1 ат. % Pb^{2+} в решетку

анинита в среднем вызывает увеличение a_0 на 0,0042 Å 1 ат. % Th^{4+} 0,0012 Å, вхождение 1 ат. % YTR^{3+} уменьшает параметр ячейки на 0010 Å.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило 5 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. В. Комлев, Тр. Радиев. инст. АН СССР, 5, в. 2, 230 (1957). [2] К. А. Недкевич, Изв. АН СССР, сер. 6, № 9, 767 (1926). [3] Г. А. Сидоренко, Геохимия, № 1, 22 (1958). [4] И. Е. Старик, Э. В. Соботович, Г. П. Ловцюс, В. Ловцюс, Г. В. Авдзейко, Геохимия, № 7, 584 (1957). [5] И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Г. В. Авдзейко, А. Я. Крылов и др., Тр. IV сессии миссии по опред. абс. возраста геол. формаций, 83 (1957). [6] В. Г. Хлопин, Изв. СССР, сер. хим., № 2, 489 (1938). [7] L. H. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, 2, № 3, 155 (1952). [8] C. Frondel, I. Barnes, Acta crystallogr., **11**, 8, 562 58). [9] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I, Skr. Norske Videnskaps-Academi, Oslo, 1, Mat. naturv. kl., № 2 (1926). [10] B. Wasrstein, Nature, **168**, № 4270, 380 (1951). [11] B. Wasserstein, Nature, **174**, 4439, 1004 (1954). [12] B. Wasserstein, Nature, **176**, № 4473, 159 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ПОЧВОВЕДЕНИ

А. А. ТИТЛЯНОВА, А. Н. ТЮРЮКАНОВ и Г. И. МАХОНИНА

О ДЕСОРБИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ПРИРОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 21 III 1959)

Присутствие органических веществ в природных водах, как извест способствует миграции химических элементов. Действие растворенных в во органических веществ может быть чрезвычайно разнообразным: это мож быть защитное действие на минеральные коллоиды, повышение кислотнос среды, образование растворимых простых солей или комплексообразован с различными металлами ([1-5]). Последний процесс особенно важен в свя с миграцией химических элементов, так как растворимые, малодиссоциир ванные комплексные соединения являются формой, наиболее способной миграции. В последние годы, в связи с развитием общих представлений комплексных, усилился интерес к природным комплексонам, способным п реводить металлы непосредственно из кристаллических решеток минерал или из почвенного поглощающего комплекса в почвенные растворы ([6-... Такие природные комплексоны существуют в живых организмах, пос отмирания последних могут быть экстрагированы из них водой ил вновь образоваться при разложении растительных и животных о татков.

Исследуя процессы сорбции и десорбции микроколичеств элементов в по вах, мы изучили десорбирующее действие некоторых природных вытяжек установили, на примере цинка, комплексную природу этого действия. В чи ло изученных элементов входили железо, цинк, кобальт и иттрий (обладаı щие высокими комплексообразующими свойствами), стронций (менее сп собный к комплексообразованию) и цезий (практически не дающий компле сов). В работе были использованы радиоактивные изотопы этих металл Fe^{59}, Zn^{65}, Co^{60}, Y^{90}, Sr^{90}, Cs^{137}. Изотопы были взяты в индикаторных кол чествах без добавления носителей. Основная часть опытов проведена с л говой почвой (Южный Урал.); в некоторых опытах, кроме того, использов ны чернозем (Курская обл.), краснозем (Грузия) и подзол (горизонт А (Московская обл.).

Было поставлено две серии опытов. В I серии была изучена десорбци железа, кобальта и цинка из различных почв водными вытяжками из же тых листьев березы, сосны, черемухи и осины, а также зеленой полыни. Дл получения вытяжек листья и полынь, в количестве около 100 г, обрабат вали 5 л озерной воды и выдерживали неделю; во II серии опытов, где из чалась десорбция цинка, стронция, иттрия и цезия из луговой почвы, бы применены более концентрированные экстракты из листьев осины, чер мухи и березы, которые готовили 2-недельным настаиванием 1 л воды 100 г листьев.

Для сравнения во всех опытах проведена десорбция водой и 0,01 раствором ЭДТА (одного из самых сильных комплексонов).

Методика опытов была следующей. Навеску почвы (1 г) перемешивали н которое время (постоянное и достаточное для установления равновесия) 40 мл раствора определенного радиоизотопа в дистиллированной во Затем жидкость центрифугировали, почву промывали 20 мл дистиллирова

ой воды, обрабатывали 40 мл десорбирующего раствора и снова перемешивали с раствором до установления равновесия. По окончании десорбции раствор центрифугировали, и из него брали пробу для определения процента десорбции.

Результаты I серии опытов, представленные на рис. 1, показывают, что вытяжки десорбируют железо, кобальт и цинк меньше, чем раствор ЭДТА, но значительно больше, чем вода. Особенно сильно действуют вытяжки на

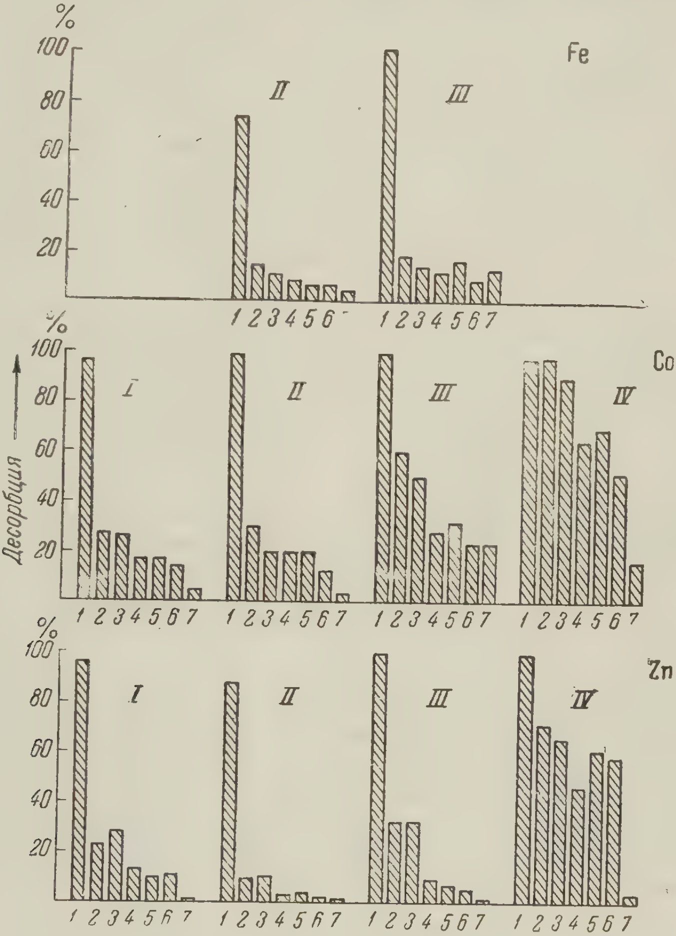


Рис. 1. Десорбция железа, кобальта и цинка из различных почв раствором ЭДТА, природными экстрактами и водой. *I*— чернозем (11% гумуса), *II* — луговая почва (10,5% гумуса), *III* — краснозем (5,7% гумуса), *IV* — подзол, горизонт A_2. *1*— 0,01 *N* раствор ЭДТА, *2*—экстракт желтых листьев осины, *3* — экстракт зеленой полыни, *4* — экстракт желтых листьев черемухи, *5* — экстракт желтых листьев березы, *6* — экстракт желтых игл сосны, *7* — дистиллированная вода

кобальт и цинк, железо испытывает меньшее влияние, но и его десорбция вытяжками в среднем в полтора раза выше, чем десорбция водой. Во всех случаях вытяжки из осиновых листьев и из полыни оказывают большее влияние, чем вытяжки из листьев березы, черемухи и сосны. Десорбция на разных почвах происходит по-разному, причем легко заметить, что уменьшение количества гумуса в почве ведет к увеличению процента десорбции. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что исследованные элементы связываются прочно органической частью почвы; уменьшение или отсутствие последней приводит к более легкому переходу элементов в раствор. Во II серии опы-

тов (рис. 2) процент десорбции цинка несколько выше, чем в I серии, с более слабыми вытяжками, но порядок действия экстрактов не изменился. Поведение иттрия аналогично поведению железа, цинка и кобальта: он десорбируется вытяжками значительно больше, чем водой, но меньше, чем раствором ЭДТА. Другую картину дает стронций. В отличие от всех остальных изученных элементов, экстракты десорбируют стронций сильнее, чем раствор ЭДТА. В будущей работе необходимо выяснить причины этого явления.

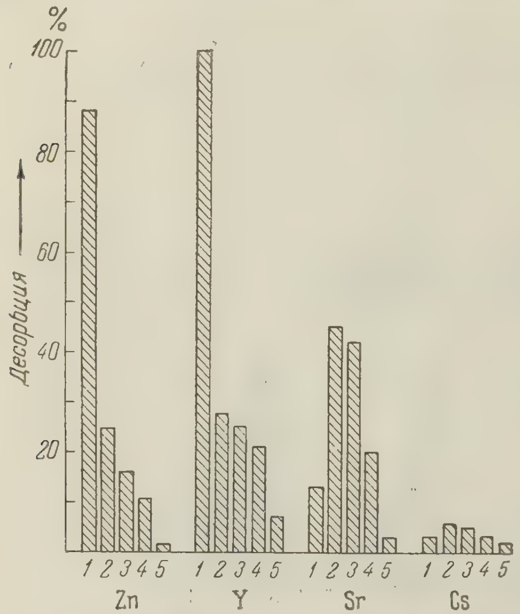


Рис. 2. Десорбция цинка, иттрия, стронция и цезия из луговой почвы раствором ЭДТА, природными экстрактами и водой. *1*—0,01 *N* раствор ЭДТА, *2* — экстракт желтых листьев осины, *3* — экстракт желтых листьев черемухи, *4* — экстракт желтых листьев березы, *5* — дистиллированная вода

Наконец, цезий, элемент практически не комплексующийся чрезвычайно мало десорбируется как раствором ЭДТА, так и вытяжками.

На основании полученных результатов возникло предположение, что десорбирующее действие вытяжками объясняется процессами комплексообразования; присутствующие в вытяжках природные комплексоны образуют с поглощенными почвой катионами комплексные растворимые соединения и, таким образом, переводят эти катионы из почвы в раствор. Это предположение имело следующие основания: во-первых, из всех изученных элементов только цезий, не дающий комплексов даже с ЭДТА, чрезвычайно мало десорбировался вытяжками; во-вторых, действие вытяжек в случае десорбции ими кобальта и цинка из подзола приближалось к действию ЭДТА (сильнейшего комплексона); в-третьих, нами было еще раньше установлено ([10]), что такой элемент, как кобальт, десорбируется из чернозема растворами солей и слабой кислотой (0,01 *N* HCl) незначительно, в то время как раствор ЭДТА десорбировал его на 100%, вытяжек — на 20—30%.

Для доказательства комплексонного действия вытяжек были поставлены специальные опыты с цинком. Прежде всего был установлен pH испытываемых вытяжек, так как довольно часто большую подвижность элементов в водах, богатых органическим веществом, объясняют повышенной кислотностью этих вод. Оказалось, что pH «березовых» вытяжек равнялся 8, а «осиновых» и «черемуховых» 4. Для определения десорбции цинка из почвы водой с различным pH был поставлен специальный опыт. Из результатов опыта видно, что десорбция цинка водой в интервале pH от 8 до 4 остается постоянной и не превышает 1%; небольшое увеличение десорбции происходит при pH 3, и только при pH 2 десорбируется значительное количество цинка:

pH раствора	8	6	4	3	2
Процент десорбции цинка	0,3	0,5	0,4	3,0	20

Следовательно, десорбирующее действие испытанных вытяжек не имеет прямой связи с их активной реакцией.

Полагая, что цинк, десорбированный из почвы вытяжками, находится в растворе не в ионной, а в комплексной форме, мы изучили сорбцию цинка и

тих растворов катионитом — смолой «Эспатит-1». Около 50% цинка в этих условиях не поглощается смолой, а остается в растворе:

кстракты	„Березовый“	„Осиновый“	„Черемуховый“
роцент цинка, оставшегося в растворе после сорбции	56	42	45

Следующий опыт показал, что из водных растворов с pH 8, 6, 4 и 3 цинк орбировался смолой на 99%. Результаты этих опытов свидетельствуют о азличных формах существования цинка в испытываемых растворах. В водных растворах цинк находится в ионной форме и целиком поглощается атионитом. В вытяжках из листьев осины, черемухи и березы цинк находится в комплексной форме и поглощается смолой частично, в соответствии тем равновесием, которое устанавливается между сорбированной формой комплексной, остающейся в растворе. Это равновесие определяется, с одной стороны, прочностью связи цинка со смолой, а с другой,— константами устойчивости его соединений с комплексонами, находящимися в экстрактах.

Результаты проделанных опытов позволяют сделать вывод о большом влиянии природных вытяжек (водных настоев листьев и трав) на процессы миграции исследованных элементов в водах и почвах. Эти вытяжки десорбируют металлы из почвы и удерживают их в растворе в широком интервале pH. По-видимому, во всех вытяжках присутствуют те или иные природные комплексоны, способные давать с металлами-комплексообразователями прочные растворимые, малодиссоциированные соединения.

Институт биологии Уральского филиала
Академии наук СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Роде, Подзолообразовательный процесс, М., 1937. [2] В. В. Пономарева, Почвоведение, № 12 (1947). [3] В. В. Пономарева, Почвоведение, № 11 (1949). [4] И. В. Тюрин, Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, 23, 23 (1940). [5] И. В. Тюрин, Почвоведение, № 10 (1944). [6] H. J. Atkinson, I. R. Wright, Soil Sci., **84**, № 1 (1957). [7] C. Bloomfield, J. Sci. Food and Agric., **6** (1955). [8] J. A. Schufle, Soil Sci., 84, № 4 (1957). [9] M. H. Miller, A. J. Ohlrogge, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 22, № 3, 225 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

БИОФИЗИКА

И. М. ВАСИЛЬЕВ и Е. И. МАСЛОВА

ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МЕРИСТЕМНЫЕ КЛЕТКИ ЗАЧАТОЧНОГО СТЕБЛЯ ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 III 1959)

И. М. Васильевым было показано, что после облучения небольших стений пшеницы рентгеновскими лучами в дозах, подавляющих рост, стья в течение недели продолжают еще удлиняться. Особенно нагляд- это в случае, если растения сразу после облучения срезать на овне колеоптилей. Тогда из трубок колеоптилей начинают выступать растающие» листья, создавая впечатление продолжающегося роста. стигнув примерно трехкратной величины по отношению к длине леоптилей, эти листья останавливаются в «росте», и теперь уже всегда.

Вместе с этим обращало на себя внимание и следующее явление. После лучения растений не полностью подавляющими рост дозами первые лее или менее сформировавшиеся ко времени облучения листья отстают роcте и удлиняются в меньшей степени, чем соответствующие листья облученных растений. А листья более молодые, напротив, удлиняются льнее, однако всегда при этом оказываются более узкими. Еще позднее оявляющиеся листья приобретают нормальную ширину, но выглядят лее укороченными ([1–3]).

Расшифровку этих явлений нужно искать, прежде всего, в анатомических изменениях зачаточного стебля, поскольку там именно возникают вые листья. В связи с этим были проведены описываемые ниже исследования.

На рис. 1 представлены микрофотографии препаратов, сделанных из суточных растений озимой пшеницы № 599 — необлученного и облученого накануне дозой 3000 г. Были сделаны также препараты из растений, блученных дозами 1000 и 5000 г. Первые имели такой же вид, как необученные, вторые — как облученные дозой 3000 г. Ко времени облучения астения имели по одному развитому листу.

У необлученного растения мы видим основание 1-го настоящего листа колеоптиль не показан), составленное из вакуолизированных, но не сильо растянутых клеток, основание 2-го листа, удлиненный купол 3-го листа, зачаток 4-го листа в виде валика, охватывающего конус нарастания, зачаток 5-го листа, который выглядит бугорком справа от конуса нарастания. 2—5-й листья, как и конус нарастания, составлены полностью из еристемных клеток. Ниже конуса нарастания клетки становятся все крупее и явно вакуолизируются.

Совершенно иначе выглядит зачаточный стебель растения, облученного озой 3000 г. Все клетки стали крупнее. Вместе с этим произошло резкое тставание в органообразовании, наглядно проявляющееся при сопоставлеии самых молодых листьев. 3-й лист здесь представлен в виде несомкнувегося наверху купола (левая часть его несколько повреждена), явно еньших размеров по сравнению с соответствующим листом необлученного

растения. Зачаток 4-го листа едва наметился в виде небольшого вздут справа. Зачатка 5-го листа нет. Он не появился.

Посмотрим теперь, как выглядят зачаточные стебли таких же растени через 10 суток после облучения, когда удлинение листьев у растений, о лученных подавляющими рост дозами, уже закончилось. На рис. 2 пре ставлены микрофотографии препаратов, сделанных из необлученного, обл ченного дозой 1000 r и облученного дозой 5000 r растений. Для раст ний, облученных дозой 3000 r, картина та же, что и для облученнь дозой 5000 r.

У необлученного растения имеется теперь шесть листьев, из них 4-й - в виде купола, окаймляющего конус нарастания. У облученного дозо 1000 r тоже шесть листьев, но купол 4-го листа значительно бол удлиненный (видны только остатки его вверху), а зачаток 5-го лис более развит, чем соответствующий зачаток необлученного растени В остальном картина примерно одинаковая. Никаких видимых ра личий в величине клеток по сравнению с необлученным растение нет.

Резко отлична картина у растения, облученного дозой 5000 r. Числ листьев здесь по сравнению с более ранним временем не увеличилось. Н клетки листьев стали значительно крупнее. Сильно растянутые клетк занимают теперь и всю зону собственно стебля. Общее впечатление таков произошла полная дезорганизация всех находящихся в зачаточном стебл меристемных тканей.

В дополнение к этим визуальным сравнениям были сделаны также ко личественные определения величины клеток конуса нарастания необлучен ных и облученных растений через 10 дней после облучения. Результат получились следующие (в микронах при 630 ×):

Необлученные	1000 r	3000 r	5000 r
52,6±3,5	50,2±4,4	186,1±9,8	184,8±14,1

Как мы видим, облучение дозой 1000 r не сказалось на величине клето конуса нарастания. Облучение дозой 3000 r, напротив, сказалось резко величина клеток конуса нарастания после такого облучения значительн возросла. Дальнейшее же увеличение дозы до 5000 r уже не вызвало новых изменений: различий в величине клеток растений, облученных дозами 3000 и 5000 r, практически не было.

Таким образом, микроскопические наблюдения за изменением зачаточного стебля пшеницы после рентгеновского облучения подавляющими рост дозами (3000 и 5000 r) выявляют уже через сутки наличие эффекта облучения в виде прекращения заложения зачатков новых листьев и увеличения размеров клеток. В последующем размеры клеток еще более возрастают, и через 10 суток после облучения зачаточный стебель оказывается полностью дезорганизованным. Все меристемные ткани в нем исчезают. При облучении меньшей дозой (1000 r), когда рост подавляется только частично, размеры клеток зачаточного стебля не изменяются и меристемные ткани сохраняются. Особенным является повышение темпа развития зачаточных листьев.

В свете этих наблюдений описанное ранее временное удлинение листье растений пшеницы, наступающее после облучения подавляющими рос дозами, можно рассматривать как следствие вакуолизации и растяжения клеток. Никакого роста в данном случае нет. Он прекращается сразу ж после облучения. Что же касается более раннего появления нескольких ярусов очередных листьев у растений, облученных не полностью подавляющими рост дозами, то оно связано с более быстрым развитием зачатко листьев, которые подвергались облучению. Искать в данном случае причину в увеличении размеров клеток нет основания. Скорее, это происходи за счет более быстрого деления клеток. Однако здесь нельзя говорить

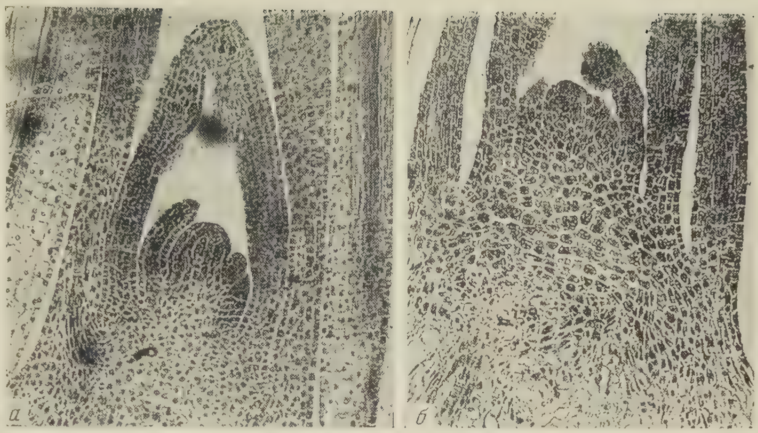


Рис. 1. Микрофотографии продольных разрезов зачаточных стеблей 5-суточных растений озимой пшеницы № 599. *а* — необлученное растение, *б* — облученное накануне дозой 3000 г. Колеоптили не показаны

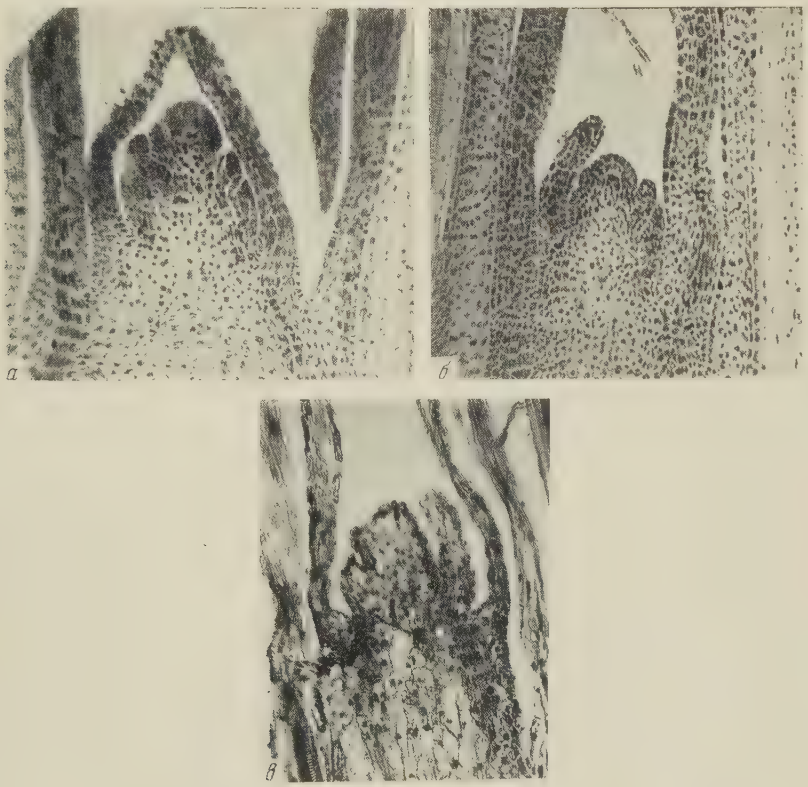


Рис. 2. Микрофотографии продольных разрезов зачаточных стеблей 2-недельных растений озимой пшеницы № 599. *а* — необлученное растение, *б* — облученное дозой 1000 г, *в* — облученное дозой 5000 г 10 дней назад. Колеоптили не показаны

тимуляции роста, так как более рано появляющиеся листья у облученных растений всегда оказываются и более узкими. Более интенсивное удлинение листьев в этом случае происходит за счет уменьшения их ширины.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Васильев, ДАН, **116**, № 1, 49 (1957). [2] И. М. Васильев, ДАН, **116**, № 3, 401 (1957). [3] И. М. Васильев, Цинь Су-юнь, Биофизика, **3**, в. 4, 454 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

БИОФИЗИКА

С. Р. ЗУБКОВА и А. Л. ПЛАТОНОВ

К МЕХАНИЗМУ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СПИРТА ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ОБЛУЧЕНИИ МЫШЕЙ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 6 III 1959)

Установлено, что введение раствора этилового спирта до облучения значительно повышает выживаемость различных животных [1-5]. Высказываемые гипотезы о природе защитного действия спирта имеют большей частью умозрительный характер и недостаточно учитывают роль биохимических факторов в этом процессе. Образование H_2O_2 при облучении вследствие радиолиза воды в ткани привлекло внимание к выяснению роли каталазной системы в развитии лучевого поражения. Хотя результаты, полученные различными авторами при изучении этого вопроса, довольно разноречивы, однако большинство исследователей наблюдали в ранние сроки после тотального облучения животных очень незначительные изменения активности каталазы. Вместе с тем, поскольку каталаза защищает клетки от накопления токсической H_2O_2, образующейся в физиологических условиях в процессах окисления, можно было предполагать, что при облучении, когда в клетке количество H_2O_2 увеличивается, те химические вещества, которые способны активировать каталазу или ускорить ее оборачиваемость, могут играть защитную роль.

В опытах in vitro Л. С. Штерн [6] показала, что спирт может защищать каталазу от тормозящего действия некоторых продуктов метаболизма, которым она дала общее название «антикаталаза».

С другой стороны, также в опытах in vitro [7] было установлено, что если к окислительной системе, реагирующей непосредственно с кислородом, прибавить каталазу и спирт, то каталаза, соединяясь с H_2O_2, может действовать как пероксидаза и окислять спирт в альдегид.

Таким образом, если процессы, протекающие in vivo, подчиняются тем же закономерностям, которые установлены для них in vitro, можно предполагать, что при наличии спирта в тканях в процессе облучения может активироваться либо способность каталазы разлагать H_2O_2, либо ее пероксидазная функция.

В задачу настоящей работы входило: 1) установление условий, при которых можно вызвать защитное действие спирта на эффект облучения; 2) выяснение влияния предварительного введения спирта на активность каталазы и алкогольдегидразы печени в разные сроки после облучения; 3) выяснение влияния предварительного введения спирта на структурные изменения ядерных нуклеопротеидов костного мозга при облучении.

Каталазная активность печени определялась газометрически в разные сроки после облучения и выражалась количеством миллилитров O_2, выделившегося при разложении 4 мл 0,5 N H_2O_2 (при pH 7) 1 г ткани за 5 мин. В каждом опыте обычно соединялась печень от двух крыс, и из одной навески производилось два параллельных определения.

Алкогольдегидраза определялась по методу Тунберга в присутствии метиленовой сини.

В каждом опыте выживаемость изучалась на 12 мышах. Из них 6 мышам 30 мин. до облучения внутрибрюшинно вводился 25% раствор спирта физиологическом растворе из расчета 1 или 2 мл на 100 г веса живот-го. Остальные 6 мышей облучались непосредственно, поскольку нами ло показано, что предварительное введение физиологического раствора объеме введенного спирта не оказывает влияния на выживаемость мышей сле облучения.

После введения спирта мыши через несколько минут впадали в сонное стояние, и в таком состоянии подвергались облучению.

Условия облучения: аппарат РУП. 190 кв, 15 ма, фильтры 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al — расстояние 35 см, мощность дозы 45—50 г/мин.

Облученные мыши обычно взвешивались через день, сроки гибели жи-тных отмечались, и по окончании опыта высчитывалась средняя продол-ительность жизни мышей, облучен-іх в различных условиях опыта. Ре-льтаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние предварительного введения спирта на продолжительность жизни облученных мышей

Доза облучения, г	Число мышей в опыте	Колич. спирта на 100 г жив. веса, мл	Продолжительность жизни, дн.	Число переживших 30 дней, %
900	34	—	6,7	0
900	34	1	8,7	0
600	46	—	15,8	30
600	12	1	19,3	50
600	34	2	24,4	67

Из табл. 1 видно, что при облу-нии 900 г применяемая доза спирта оказывает эффекта защиты и толь-незначительно увеличивает продол-ительность жизни облученных жи-тных. При облучении 600 г предва-тельное введение мышам спирта же в количестве 1 мл на 100 г веса ивотного дает отчетливый эффект щиты, который еще больше выражен ри увеличении дозы спирта до 2 мл. этом случае процент мышей, пере-ивших 30 дней, больше чем вдвое ревышает контроль Подтвердив таким образом установленное другими вторами защитное действие спирта при облучении, мы исследовали влияние того фактора на каталазу печени облученных животных.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Каталазная активность печени у мышей в разные сроки после облучения в мл O_2

Норма	Облучение			Облучение в присутствии спирта		
	5 мин.	24 часа	8—10 дн.	5 мин.	24 часа	8—10 дн.
5,84±0,14 (14)	5,66±0,2 (12)	—	—	5,74±0,22 (12)	—	—
5,52±0,8 (12)	—	4,67±0,25 (10)	—	—	4,92±0,20 (14)	
5,60±0,10 (12)			2,64±0,50 (12)			3,88±0,41 (12)

Примечание. В скобках указано число опытов.

Анализ табл. 2 показывает, что в самые ранние сроки после облучения активность каталазы не снижается и у облученных мышей не отличается от активности этого фермента у мышей в норме; предварительное введение спирта каталазной активности не меняет. Через 24 часа отмечается неко-торое незначительное снижение активности каталазы при облучении (15,4%). Оно еще менее выражено при облучении в присутствии спирта. На высоте лучевого поражения снижение активности каталазы выражено очень резко, достигая 52,9%. Некоторое отставание снижения в этот период отмечается у мышей с предварительно введенным спиртом.

Изучение действия ингибиторов на каталазу печени в разные сроки после облучения могло бы пролить свет на причины отсутствия изменени активности в ранние сроки и снижение активности в поздние. В качеств ингибитора каталазы мы применили $NaNO_3$ (8), который прибавлялс в среду непосредственно перед прибавлением H_2O_2. Полученные резуль таты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Действие $NaNO_3$ на каталазную активность печени мышей (в процентах торможения каталазной активности)

Концентр. ингибитора	Доза облуч., г	Время после облучения	Каталазная активность		
			без облучения	облучение	облуч. в присутств. спирта
0,2 мл 3 *M*	600	5 мин.	79,2	82	82
0,2 мл 0,4 *M*	600	5 мин.	50	49	52
0,2 мл 0,4 *M*	900	4 сут.	52	70	67

Если бы молекула каталазы претерпела в ранние сроки после облучени структурные изменения, то, вероятно, ее устойчивость к ингибитору был бы различной в опыте и в контроле. Однако, как видно из табл. 3, процен торможения фермента в ранние сроки после облучения определяется исклю чительно концентрацией ингибитора и одинаков для контроля и опыта Это позволяет считать, что в ранние сроки после облучения каталаза н поражается.

В более поздние сроки тормозящий эффект ингибитора выражен в опыт сильнее, чем в контроле. Это, по-видимому, можно объяснить снижение количества фермента в опыте в результате двух параллельно протекающи процессов — усиления процессов распада белка наряду со снижением его синтеза. Последнее предположение находит подтверждение в недавно опуб ликованной работе (9).

Авторы, изучая синтез каталазы у раковых мышей и применяя для это цели радиоактивное Fe, показали, что к концу опыта при снижении актив ности каталазы скорость включения Fe^{59} в печень резко снижалась.

Наряду с каталазой нами определялась в печени алкогольдегидраза Активность этого фермента в печени нормальных мышей подвергалась боль шим колебаниям. Это не дало нам возможности отметить закономерност в изменении активности алкогольдегидразы под влиянием облучения.

Отсутствие изменений активности каталазы печени в ранние сроки у облученных мышей и тот же эффект при предварительном введении спирт позволяют считать, что каталаза не относится к ферментам, первично по- ражаемым ионизирующей радиацией. Само защитное действие спирта н связано, по-видимому, с включением каталазы в процесс его окислени о чем также свидетельствует поведение алкогольдегидразы.

В свете полученных нами данных заслуживает внимания работа (10). Автор путем однократного внутрибрюшинного введения 3-амино-1-2-4-триа- зола крысам вызывал резкую редукцию каталазы печени и почек.

Облучение крыс со сниженной каталазой этих органов не увеличивал смертности облученных мышей; отсюда автор приходит к выводу, что ле- тальный эффект не связан с каталазой. Вопрос относительно участия ката- лазы в окислении спирта in vivo изучался также при помощи вышеуказан- ного ингибитора (11). Введя спирт крысам нормальным и крысам с редуциро- ванной при помощи 3-амино-1-2-4-триазола каталазой печени, эти авторы определяли скорость окисления спирта, активность алкогольдегидразы и каталазы; ими было показано, что снижение активности каталазы путем введения ингибитора не сопровождалось изменением скорости метаболизма спирта, равно как и изменением активности алкогольдегидразы.

Полученные нами результаты, а также литературные данные позволяют [ду]мать, что в процессах, протекающих in vivo, защитное действие спирта, [по]-видимому, связано с повышением резистентности других, более радио[чу]вствительных биохимических и физиологических систем.

К органам, обладающим высокой радиочувствительностью, относится ко[ст]ный мозг, который характеризуется высоким уровнем обмена нуклеопро[те]идов. В настоящий момент считается установленным, что именно эта [би]охимическая система наиболее легко повреждается ионизирующими из[лу]чениями.

Методом люминесцентной микроскопии ([12]) было показано, что в определе[нн]ных условиях опыта уже через 2 часа после облучения в пунктах ко[ст]ного мозга можно выявить структурные и физико-химические изменения [я]дерных нуклеопротеидов. Критерием степени поражения, согласно авто[ра]м, может служить количество микронекрозов в костном мозге (пропор[ц]иональное дозе облучения).

Ниже представлены данные, полученные при изучении вышеуказанным [м]етодом микронекрозов в костном мозге у облученных мышей и у мышей, [к]оторым до облучения вводился спирт (число некрозов в 1 мг мозга):

Облучение	Облучение в присутствии спирта
1399±211 (12 опытов)	491±26 (12 опытов)

Из этих данных видно, что предварительное введение мышам спирта [за]держивает наступление ранних поражений, отмечаемых в ткани костно[го] мозга при облучении.

Выводы. 1. Предварительное введение раствора этилового спирта [д]о облучения увеличивает продолжительность жизни мышей.

2. Активность каталазы печени облученных мышей не меняется в ран[н]ие сроки после облучения и резко падает на высоте лучевого поражения.

3. Предварительное введение спирта мышам не влияет на активность [к]аталазы в ранние сроки после облучения и несколько задерживает сни[ж]ение активности фермента на высоте лучевого поражения.

4. Полученные данные позволяют считать, что в повышении резистент[н]ости мышей при облучении в присутствии спирта каталаза роли не играет.

5. Предварительное введение спирта задерживает наступление ранних [п]оражений костного мозга.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
6 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. I. Burnett, G. E. Stapleton et al., Proc. Soc. Expt. Biol. and Med., [7]7, 636 (1951). [2] E. Paterson, H. Mathews, Nature, 168, 1126 (1951). [3] L. S. Cole, M. Ellis, J. Am. Phys., 170, 3, 724 (1952). [4] M. Praslicko, [.] Pelesko, Československá, Biologie, 5, № 1, 54 (1956). [5] Н. В. Лучник, Атом[н]ая энергия, № 5, 134 (1956). [6] F. Battelli, L. Steru, Die Katalase, 1910. [7] D. Keilin, E. Hartry, Biochem. J., 39, 293 (1945). [8] Н. С. Демяновская, М. П. Знаменская, Микробиология, 25, 5 (1956). [9] G. Ceriotti, [L]. Spandio, A. Agradi, Biochim. et Biophys. Acta, 27, 432 (1958). [10] W. Fried[b]erg, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 93, 32 (1956). [11] F. W. Kinard, G. Nel[s]on, M. G. Hay, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 92, 772 (1956). [12] M. H. Мей[т]ель, В. А. Сондак, ДАН, 105, 69, 1221 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

БИОХИМИЯ

Н. Т. ПРЯНИШНИКОВА и В. А. ПЧЕЛИН

О СВЯЗИ МЕЖДУ АНЕСТЕЗИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ АНЕСТЕТИКОВ И ИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 III 1959)

В настоящее время вопрос о механизме действия анестезирующих веществ еще недостаточно изучен. Несомненно одно, что в механизме анестезирующего действия имеют значение по крайней мере два фактора: способность анестетиков к адсорбции на поверхности клеток и взаимодействие их со специфическими (в химическом отношении) структурами рецептора.

Существует много исследований, посвященных изучению связи между химическим строением и биологическим действием анестетиков. В настоящее время известно, что анестезирующая активность соединения зависит от присутствия в его молекуле ароматической кислоты, связанной эфирной или изостерной с ней связью с азотсодержащей основной группой. Однако в этих исследованиях не устанавливается зависимость между строением и первой фазой биологического действия — проникновением вещества к месту реакции и адсорбцией его на клеточной поверхности, хотя изучение этого физико-химического процесса, предшествующего химической реакции, не менее важно для понимания механизма биологического действия.

Эдриани ([10]), Гудмэн и Гильмэн ([12]) высказали предположение, что интенсивность и длительность анестезирующего эффекта определяется количеством адсорбированных рецептором молекул и временем, в течение которого молекула анестетика пребывает в адсорбированном состоянии, а это в свою очередь зависит от следующих факторов: а) скорости проникновения молекул к рецептору, б) способности анестетиков к адсорбции, в) скорости инактивирования молекулы анестетика в ткани. В настоящей работе мы изучали один из факторов, определяющих способность веществ к адсорбции на поверхности клеточной структуры. Известно, что таким фактором является поверхностная активность веществ.

Впервые вопрос о влиянии местных анестетиков на поверхностное натяжение воды был освещен в исследованиях, проведенных Траубе и Блюменталь ([1]), которые пришли к выводу, что анестетики обладают слабой поверхностной активностью. Однако, как справедливо указывает Ребиндер ([3]), использование данных о влиянии веществ на поверхностное натяжение в системе водный раствор — воздух для суждения об их поверхностной и соответственно физиологической активности (Траубе) ошибочно,— необходимо проводить измерения и на границе двух жидкостей.

Адамс с сотр.([2]) на серии алкил-пара-аминобензоатов и Бенедикт, Дейли и Арним ([1]), работая с производными прокаина, Мейшер ([5]), изучая препараты из ряда дибукаина, Воян и Крамер ([9]) на гомологах 2-алкокси-4-аминометилхолинов установили общую взаимозависимость анестезирующего эффекта и поверхностной активности.

В серии исследований Скоу ([14]) показано, что анестетики обладают капиллярной активностью как в форме свободного основания, так и в форме катиона, причем между поверхностной активностью препаратов и их анестезирующим и раздражающим действием существует прямая зависи-

мость. Резек и Сир ([16]), работая с производными карбаминовой кислоты, получили в результате статистической обработки экспериментальных данных коэффициенты корреляции физико-химических констант с анестезирующими свойствами, которые достаточно убедительно показывают связь этих факторов. Авторы более ранних работ — Лефлер и Бриль ([6]), Гарднер и Семб ([7]) и Бюхи ([11]) — не нашли соответствия между биологической активностью анестетиков и их влиянием на поверхностное натяжение.

При анализе изложенной выше литературы можно отметить противоречивость результатов, полученных разными авторами, а также ряд методических неточностей. Одни исследователи — Адамс ([3]), Роман и Шерль ([8]),—пользуясь сталагмометрическим методом измерения поверхностного натяжения, сравнивали число капель воды и анестетика при концентрации анестетиков 50 ммол/л без учета влияния величины капли. Многие авторы при определении блокирующей нерв концентрации анестетика не поддерживали постоянную величину pH раствора препарата. Изучение влияния анестетиков на межфазное поверхностное натяжение должно проводиться, как известно, после установления равновесных концентраций веществ в исследуемых фазах. Однако не во всех работах эти условия соблюдались.

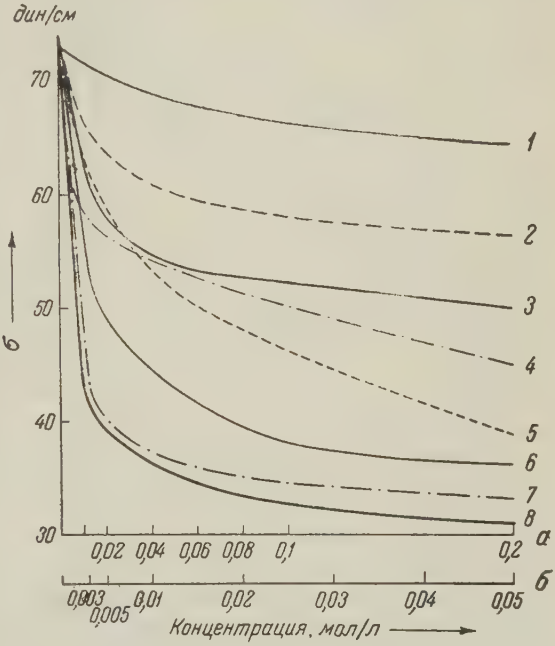


Рис. 1. Поверхностное натяжение растворов анестетиков в воде на границе с бензолом при pH 7,0. *а* — для анестетиков *1—4*, *б* — для анестетиков *5—8*. *1* — новокаин, *2* — кокаин, *3* — ксилокаин, *4* — мезокаин, *5* — дикаин, *6* — совкаин, *7* — оксикаин № 4, *8* — оксикаин № 12

Таким образом, вопрос о взаимозависимости анестезирующего действия и поверхностных свойств анестетиков не может считаться полностью выясненным. В связи с этим задачей настоящего исследования явилось дальнейшее сопоставление поверхностноактивных свойств и анестезирующего действия ряда анестетиков.

Терминальная анестезия изучалась на роговице глаза кролика при помощи метода Ренье — Валета. Для суждения об активности препарата вычислялся индекс по Валету — отношение концентрации контрольного раствора (в наших исследованиях новокаина) и опытного, вызывающих одинаковый анестезирующий эффект, оцениваемый по способу Ренье.

Поверхностная активность определялась путем снятия изотерм адсорбции, которые выражали зависимость поверхностного натяжения от концентрации анестетика на границе двух фаз: водный раствор анестетика — воздух и водный раствор анестетика — бензол. Измерения поверхностного натяжения проводились по методу максимального давления пузырьков на приборе Ребиндера всегда при строго выдержанных условиях: при 20°, после установления равновесия, при pH 5,0 и 7,0. Важным методическим вопросом являлся выбор промежутка времени, необходимого для образования равновесного адсорбционного слоя. Было проведено две серии измерений, причем в I серии определение проводилось сразу после образования границы раздела, а во II серии поверхностное натяжение измерялось че-

рез 30 мин., 1 и 2 часа после образования границы раздела. Результаты этих исследований показывают, что постоянное значение поверхностного натяжения (σ) достигается сравнительно быстро. В связи с этим определения σ проводились со свежеобразованными поверхностями. За достоверный результат принималось среднее значение из 10 повторных измерений.

Из анестезирующих средств были испытаны новые соединения: ксилокаин, мезокаин (производные ди- и триметиланилидов), оксикаин № 4, оксикаин № 12 (производные сложных эфиров пара-алкоксибензойных кислот) и препараты, широко применяющиеся в медицинской практике: новокаин, кокаин, дикаин, совкаин.

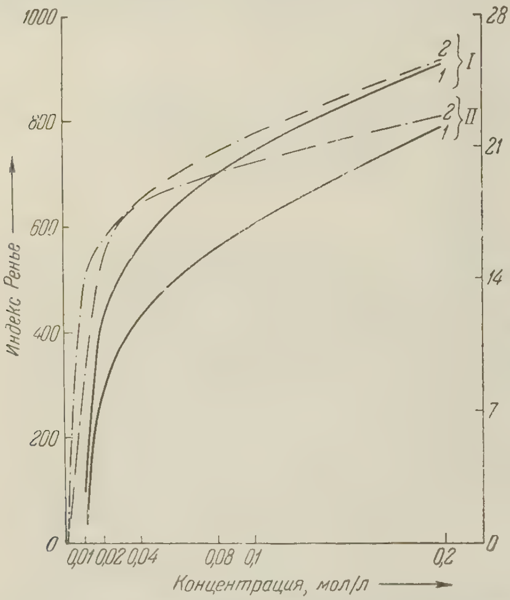


Рис. 2. Анестезирующее действие и поверхностная активность мезокаина (*I*) и ксилокаина (*II*) на границе с бензолом при pH 7,0. *1* — анестезирующее действие, выраженное в индексах Ренье; *2* — поверхностная активность, выраженная в дин/см

Проведенные исследования показали, что оксикаины (№ 4 и № 12), совкаин, дикаин, ксилокаин и мезокаин обладают высокой поверхностной активностью. В порядке убывающей поверхностной активности на границе фаз водный раствор анестетика — воздух и водный раствор анестетика — бензол исследованные препараты располагаются следующим образом: оксикаин № 12, оксикаин № 4, совкаин, дикаин, мезокаин, ксилокаин, кокаин, новокаин. Таким образом, более всего снижает поверхностное натяжение оксикаин № 12, слабой поверхностной активностью обладает новокаин (см. рис. 1). Абсолютная активность анестетиков на границе изученных фаз водный раствор анестетика — воздух и водный раствор анестетика — бензол различна.

Установлено, что между способностью исследованных анестетиков вызывать терминальную анестезию и их поверхностной активностью наблюдается симбатная зависимость. Ее можно выявить как при сопоставлении изученных свойств различных анестетиков (см. табл. 1), так и при сравнении результатов исследования одного анестетика (рис. 2). В табл. 1 приведены данные, характеризующие относительную анестезирующую активность (индексы Валета 0,003 *М* растворов различных анестетиков, вычисленные по отношению к новокаину), и значения поверхностной активности (относительные $\Delta\sigma$ для анестетиков, взятых в разных концентрациях, при условии, что $\Delta\sigma$ для новокаина принята за единицу). При рассмотрении табл. 1 виден параллелизм между поверхностной и анестезирующей активностью испытанных препаратов. Вещества высоко поверхностноактивные, а именно оксикаины № 12, № 4 и совкаин, обладают наиболее сильным анестезирующим действием.

Найдено, что с увеличением pH от 5,0 до 7,0 влияние всех анестетиков на поверхностное натяжение растет, причем порядок взаиморасположенных веществ при этих двух значениях pH один и тот же. При этом сохраняется также параллелизм между относительной поверхностной и анестезирующей активностью (см. табл. 1).

Полученные результаты говорят в пользу представления о непосредственной связи между поверхностной активностью и анезирующим дей-

Таблица 1

Препарат	Индекс по Валету (0,003 *M* раств.)	Относит. $\Delta\sigma$ при различных концентрациях в мол/л													
		0,01	0,02	0,04	0,05	0,1	0,2	0,003	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,1	0,2
		pH 5 0						pH 7,0							
зокаин $H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
каин $H_{21}O_4N \cdot HCl$	12,2	7,80	6,70	5,80	5,23	3,32	2,30	×	×	3,78	3,32	3,13	2,79	2,46	2,02
локаин $H_{22}ON_2 \cdot HCl$	1,97	8,60	8,10	7,66	7,11	4,67	3,40	×	×	5,72	5,36	4,81	4,38	3,71	2,81
зокаин $H_{24}ON_2 \cdot HCl$	3,21	19,0	13,5	12,2	11,7	7,57	5,14	×	×	8,90	5,87	4,86	4,45	3,99	3,44
каин $H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$	76,8	29,0	27,7	22,8	21,7	+	+	21,1	13,8	10,5	9,00	8,57	7,96	+	+
вкаин $H_{29}O_2N_3 \cdot HCl$	168,1	50,4	43,7	31,5	27,9	+	+	38,4	23,5	16,9	12,0	9,64	8,57	+	+
сикаин № 4 $H_{33}O_3N \cdot HCl$	188,4	55,3	47,7	36,7	34,5	+	+	58,9	32,7	21,4	13,7	10,5	9,30	+	+
сикаин № 12 $H_{33}O_3N \cdot HCl$	193,2	77,0	59,7	42,9	38,5	+	+	60,3	33,6	21,9	14,2	10,9	9,72	+	+

Примечание. Знак × означает, что при данных концентрациях анестетики не казали измеримой поверхностной активности; знак + означает, что при данных концентрациях поверхностная активность не измерялась, так как максимум анестезирующего действия соответствует концентрации 0,05 *M*.

вием. Из этих данных следует, что как поверхностная активность, так анестезирующий эффект выше у свободных оснований, чем у анестетиков форме катионов. Этот вывод в особенности важен в связи с тем, что в тка-вой среде, имеющей pH ~7,4, анестетики воздействуют в известной мере форме свободных оснований.

Параллелизм между анестезирующей и поверхностной активностью не сегда строгий. Так, например, кокаин, который вызывает сравнительно орошую терминальную анестезию, превосходя в этом отношении мезо-аин и ксилокаин, уступает этим препаратам по своим поверхностноактив-ым свойствам. Это расхождение говорит о том, что, как уже указывалось ыше, на анестезирующий эффект влияет несколько факторов, изучению оторых будут посвящены наши дальнейшие исследования.

Выяснение зависимости анестезирующего действия различных анесте-иков от физико-химических свойств может способствовать пониманию еханизма их действия и изысканию новых препаратов с заданными свой-твами.

Институт фармакологии и химиотерапии
Академии медицинских наук СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Traube, F. Blumental, Zs. f. exp. Pat. Ther., 2, 117 (1905). [2] R. Adams, . Rideal et al., J. Am. Chem. Soc., 48, 1758 (1926). [3] П. А. Ребиндер и . В. Ефимов, Бюл. экспер. биол. и мед., 11, 31, 108 (1929). [4] H. Benedict, . Dailey, S. Arnim, Dent. Cosmos., 71, 866 (1929). [5] K. Meischer, elv. Chem. Acta, 15, 163 (1932). [6] M. Leffler, H. Brill, J. Am. Chem. Soc., 55, 55 (1933). [7] J. Gardner, J. Semb, J. Pharmacol. and Exptl. Therap., 54, 309 935). [8] C. Rohmann, B. Scheurle, Arch. Pharmazie, 274, 236 (1936). H. Wojahn, H. Kramer, Arch. Pharmazie, 276, 303 (1938). [10] J. Adriani, he Chemistry of Anesthesia, 1946. [11] J. Büchi, Arzneimittel-Forsch., 2, 114 952). [12] L. Goodman, A. Gilman, The Pharmacological Basis of Therapeu-cs, 1952. [13] Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия рганических лекарственных веществ, 1953. [14] J. Skou, Acta pharmacol. et toxicol., , 281 (1954). [15] F. Luduena, I. Hoppe et al., Arch. internat. pharmacodyn., 1, 1737 (1955). [16] A. Řeřek, S. Sýr, Naturwissenschaften, 43, 303 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Н. БУГАКОВА

СКОРОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ СЕРЫ В РАСТЕНИЯ СОИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 25 II 1959)

До недавнего времени прямые способы определения скорости передвижения веществ в растении отсутствовали и вместо этого приходилось прибегать к косвенным методам и расчетам ([1], [2]).

В последнее время был использован изотопный метод при определении скорости передвижения органических веществ ([3-6]) и скорости поступления фосфора ([7-9]).

Установлено, что скорость передвижения фосфора в растении не является постоянной величиной. Она зависит от внутренних причин (вид растения, возраст) и изменяется под влиянием факторов внешней среды. В большинстве случаев скорость передвижения радиофосфора составляла несколько десятков сантиметров в час (от 13 до 100 см/ ас), т. е. уже через 1—2 часа после подкормки фосфор может поступить в потребляющие его органы растений.

Нами весной 1954 г. изучалась скорость поступления серы в растения сои (сорт Харбинская 231 а). Растения выращивались в водной культуре на $^1/_4$ нормы питательной смеси Кнопа. Температурные условия контролировались и поддерживались на одинаковом уровне (20 — 25° днем, 15° ночью). Свет давался в течение 12 час.; в пасмурные дни применялось досвечивание люминесцентными лампами.

В течение опыта мы вели наблюдения за ростом и развитием растений, а также с помощью бинокулярного микроскопа тщательно следили за дифференциацией точек роста, заложением и развитием генеративных органов.

Изучение скорости поступления серы в растения проводилось с помощью радиоактивного изотопа S^{35}. В сосуд на 2,5 л питательной смеси вносилось по 0,62 мCu S^{35} в виде раствора $Na_2S^{35}O_4$. Определялось время, по истечении которого меченая сера появлялась в листьях отдельных ярусов. Для этого в течение 7—10 час. после внесения меченой серы в питательный раствор брались пробы (высечки из листьев) с интервалами в 30—60 мин. Площадь высечки соответствовала площади слюдяного окна торцового счетчика. Свежая высечка листа помещалась на подставку из пластмассы под счетчиком так, что к слюдяному окну была обращена нижняя сторона листа. Подставка давала возможность расположить препараты строго против слюдяной мембраны и каждый раз на одном и том же расстоянии от счетчика. Полученные результаты выражались в импульсах в минуту на площадь препарата. Учитывая явление самораспада изотопа, мы пересчитывали все данные измерений активности на начало опыта.

Зная длину стебля и черешка листа, а также время прохождения этого расстояния радиоактивным изотопом, можно было легко рассчитать скорость передвижения его в листья, значение которой определялось скоростью поглощения корнями и скоростью передвижения по стеблю и тканям листа.

Таблица 1

Время обнаружения S^{35} в листьях сои и скорость ее продвижения

Фаза роста и развития	Возраст растений (в днях)	Простой лист		1-й лист		2-й лист		3-й лист		4-й лист		5-й лист	
		а	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*
аза роста простого листа	14	1 ч.	8,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
аза простого листа	16	1 ч. 30 м.	5,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
аза 1-го тройчатого листа и появление 2-го листа	24	2 ч.	5,9	1 ч. 30 м.	10,6	—	—	—	—	—	—	—	—
аза 1-го тройчатого листа и роста 2-го листа	27	4 ч. 30 м.	3,2	1 ч. 30 м.	15,4	1 ч. 30 м.	14,0	—	—	—	—	—	—
аза 2-го тройчатого листа и роста 3-го листа. Образование тычинок и пестиков	33	~24 ч.	—	8 ч.	3,0	2 ч.	13,2	2 ч.	13,4	—	—	—	—
аза 5-го тройчатого листа. Цветение и образование бобов	48	—	—	~24 ч.	—	6 ч.	4,3	3 ч.	11,1	2 ч.	20,6	2 ч.	21,3

Примечание. *а*—время от момента введения радиоактивной серы в питательый раствор до ее поступления в листья, *б*— скорость продвижения радиоактивной сеы к листьям в сантиметрах в час.

Как видно из данных табл. 1, раньше всего радиоактивная сера обнаружиалась в верхних листьях, которые наиболее энергично росли (табл. 1). Чем ниже был расположен лист на стебле, т. е. чем больше был его каленарный возраст, тем больше времени проходило от начала опыта до момента бнаружения радиоактивности в листе. Если на первых фазах роста и разития растений в простой лист сера поступала через 1—2 часа, то уже в фазу 2-го тройчатого листа и роста 3-го листа на это потребовалось около 4 час. Данная закономерность наиболее отчетливо выражена у растений фазе 5-го тройчатого листа и появления 6-го листа, где резко видна разица между давно образовавшимися листьями (1-й и 2-й лист) и более моодыми, только появляющимися (4-й и 5-й лист).

Следует, однако, иметь в виду, что при малой интенсивности поступлеия серы в старые листья в них некоторое время нельзя было обнаружить адиосеру, присутствующую в очень малых количествах.

При рассмотрении данных табл. 1 нетрудно заметить, что чем выше расоложен лист на стебле, тем с большей скоростью происходило поступление него серы. Во 2-й лист 48-дневной сои сера поступала немного быстрее, ем со скоростью 4 см/час, а в 5-й лист того же растения со скоростью боее 20 см/час. С возрастом листа скорость поступления серы в него снижаась до ничтожной величины.

В листьях верхних ярусов во все исследуемые нами фазы роста и развиия растений радиосера обнаруживалась через 1,5—2 часа после начала пыта, но опытные растения в различные сроки наблюдений сильно отлиались по длине стебля. Следовательно, скорость поступления серы в листья верхних ярусов с возрастом растений все увеличивалась: от 5—8 см/час простой лист (являющийся верхним) у 14—16-дневной сои до 20 см/час верхние листья 48-дневного растения. По мере отдаления интенсивно отребляющих серу органов от корневой системы передвижение серы в их ускорялось.

Таким образом, скорость поступления серы в растения сои не является остоянной величиной; она изменяется в онтогенезе и различна для отдельых листьев. Скорость поступления определяется потреблением данного лемента тем или иным органом, а последнее зависит от темпа роста этого ргана.

В нашем опыте значения скорости колебались от 10—15 см в сутки до 34 см в час.

Работа выполнена под руководством И. И. Гунара.

Поступило
23 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Кэртис, Передвижение растворенных веществ в растениях, 1937. [2] Д. А. Сабинин, Минеральное питание растений, 1940. [3] А. Л. Курсанов, Бот. журн., **39**, № 4 (1954). [4] А. Л. Курсанов, Меченые атомы в разработке научных основ питания растений, 1954. [5] G. P. Vernon, Iowa State Coll. J. Sci., **27**, № 2 (1953). [6] G. P. Vernon, S. Aronoff, Arch. Biochem. and Biophys., **36**, № 2 (1952). [7] А. П. Ваганов, Новые материалы к физиологическому обоснованию подкормки сельскохозяйственных растений (обычных и внекорневых), Автореферат диссертации, 1953. [8] Е. И. Ратнер, Т. А. Акимочкина, ДАН, **86**, № 4 (1952). [9] O. Biddulph, I. Markle, Am. J. Bot., **31**, 2 (1944).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Ш. ГАЛСТЯН и А. Г. АВАКЯН

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОРНЕЙ ПОМИДОРА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЧЕКАНКИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 III 1959)

Одним из агротехнических приемов, повышающих продуктивность растений, является чеканка. Изучению ее влияния на растения посвящено много работ. Однако при оценке эффективности чеканки исследователи в основном учитывали размеры и качество полученного урожая, обращая при этом внимание только на морфологические изменения и перераспределения питательных элементов надземной части растений ([1]). До сих пор мало изучалось действие чеканки на ход физиологических процессов растений, ведущих к образованию урожая. В частности, почти нет исследований влияния чеканки на физиологические процессы в корневых системах.

В настоящей работе изучали влияние чеканки на дыхание корневой системы помидора, выращенного на различных фонах минерального удобрения. Исследование проводилось на помидорах, на средне-позднеспелом сорте Анаит. Рассада выращивалась в парниках и в 45-дневном возрасте (21 V 1958 г.) переносилась в вегетационные вазоны, набитые дерновой почвой — в каждом по 11,5 кг. Опыт имел три повторности. Перед высадкой рассады в вазоны на каждый килограмм почвы были внесены минеральные удобрения в следующих количествах (в г): 1) контроль — без удобрения, 2) N 0,5, P 3,5, K 0,5; 3) N 1; P 7, K 1; 4) N 1,5, P 10,5, K 1,5; 5) N 2, P 14, K 2.

В каждом варианте было по четыре растения, из них на двух производилась глубокая чеканка. Чеканка была проведена 21 VII, в момент появления первых созревших плодов. Удалялись точки роста всех плодоносящих побегов: основного, заменяющего (выходящего вблизи первой плодовой кисти), и трех боковых, выходящих из пазух нижних листьев основного стебля. Образцы для анализов составлялись из корней трех растений с каждого варианта. Корни снимались методом промывки и распределялись по порядкам. Дыхание корней определялось следующим образом ([2]): навеска корней помещалась в сетчатую корзиночку, и в колбах с хлоркальциевой трубкой с помощью барита учитывалась продукция углекислоты. Одновременно ставился контроль — для учета углекислоты воздуха в колбе. После экспозиции (1 час) титрованием 0,05 *N* соляной кислотой контроля и опыта определялось количество CO_2 в миллиграммах на 100 г сырого веса корней за час. Приведенные данные являются средними из девяти определений. Активность ферментов определялась общепринятыми методами ([3]).

Исследования показали, что чеканка меняет физиологическую активность корней растений помидора как по глубине их залегания, так и по порядкам разветвления. Из данных определения дыхания видно, что чеканка надземной части растений сильно сказывается на его корневой системе (рис. 1). При этом в особенности повышается физиологическая активность корневых волосков, которые здесь представлены как корни III порядка. Интенсивность дыхания корней под влиянием чеканки сравнитель-

но больше увеличивалась в верхнем горизонте корневой системы; с глуби-ной продукция углекислоты уменьшалась. Эта закономерность отмечалась не только в отношении интенсивности дыхания, но и для активности пероксидазы (табл. 1).

Таблица 1

Активность ферментов в корнях помидора в зависимости от глубины их залегания и порядковых разветвлений (30 VII) при чеканке

Горизонт и порядок корней	Пероксидаза, мг пурпургалина на 1 г сухой массы за 5 мин.		Инвертаза, мг глюкозы на 1 г сух. массы за 1 час.	
	без чеканки	чеканка	без чеканки	чеканка
0—10 см	88	197	19	34
10—20 см	131	210	17	44
20—30 см	217	214	33	52
I	103	123	29	40
II	132	196	21	31
III	200	302	20	59

Активность пероксидазы в верхнем горизонте корневой системы (0—10 см) повышалась в два с лишним раза. Затем, с глубиной залегания действие чеканки постепенно уменьшилось. Последнее вполне коррелировало с дыханием.

Активность инвертазы корневой системы также повышалась под влиянием чеканки, причем по глубине залегания корней она увеличивалась. В корнях III порядка активность инвертазы и пероксидазы была намного выше, чем в корнях II и I порядка.

Определение интенсивности дыхания корней растений помидора, выращенных на различных фонах минерального удобрения, показало, что продукция углекислоты корневой системы в различно удобренных вариантах обратно пропорциональна урожаю (рис. 2). Определение дыхания производилось на 40 день после чеканки (30 VIII).

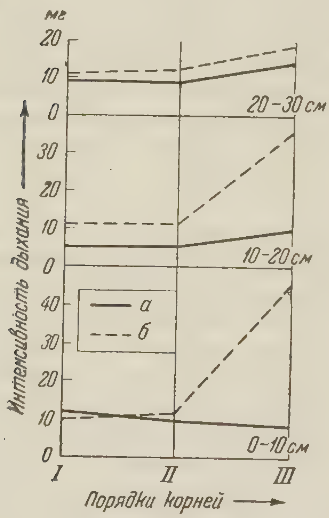


Рис. 1. Интенсивность дыхания (в миллиграммах CO_2 на 100 г сырого веса в час) корней, в зависимости от глубины их залегания, и порядковых разветвлений. *а* — корни нечеканенных растений, *б* — корни чеканенных растений (через 10 дней после чеканки, 30 VII)

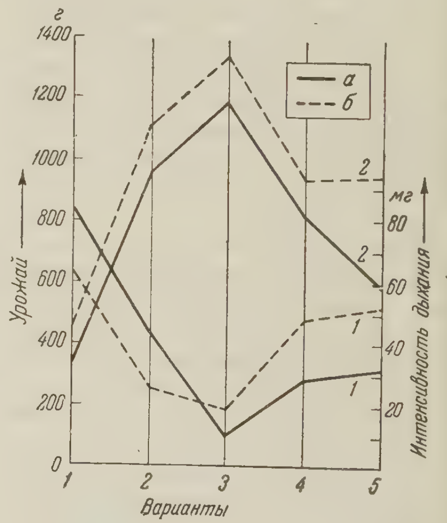


Рис. 2. Влияние удобрений и чеканки на интенсивность дыхания корней (*1*) и урожай (*2*). *а* — нечеканенные растения, *б* — чеканенные растения. Интенсивность дыхания в тех же единицах, что на рис. 1

Выяснилось, что повышенные и пониженные нормы удобрений повышают интенсивность дыхания корней. Повышение интенсивности дыхания корней наблюдалось также в неудобренном варианте. В варианте № 3 * (1 : 7 :1),

* Номера вариантов см. выше.

где растения находились при благоприятных условиях питания, получился самый высокий урожай. Корни растений этого варианта имеют сравнительно низкую интенсивность дыхания. Это объясняется тем, что растения по оптимальному варианту питания (1 : 7 : 1) раньше созрели и в момент определения дыхания корней, которое производилось в конце созревания плодов, были ближе к окончанию жизненного цикла. Чеканка во всех вариантах повысила урожай. Только в варианте № 5 (2 : 14 : 2) прибавка урожая складывалась за счет сборов зеленых плодов, а в остальных вариантах урожай полностью созрел.

Таким образом, результаты наших исследований показали, что чеканка повышает физиологическую активность корней. Выяснилось, что с помощью изучения физиологических процессов корневой системы на различных фонах удобрения можно найти наилучшие условия питания, обеспечивающие высокую продуктивность растений.

Лаборатория агрохимии
Академии наук АрмССР

Поступило
10 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Авакян, Докл. АН АрмССР, 22, № 3 (1956). [2] А. Ш. Галстян, Г. П. Цюпа, Сообщ. лаб. агрохим. АН АрмССР, № 2 (1959). [3] Ермаков и др. Методы биохимических исследований растений, 1952.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Н. ЛИТВИНЕНКО

УКРАИНСКИЙ ГИББЕРЕЛЛИН — ЭФФЕКТИВНЫЙ РОСТОВЫЙ СТИМУЛЯТОР

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 20 III 1959)

История открытия гиббереллинов — стимуляторов роста и цветени растений — связана с изучением болезни «дурных побегов», или «баканае риса, заключающейся в чрезмерном удлинении растений, влекущем з собою их ослабление и гибель. Возбудителем болезни оказался грибо Gibberella fujikuroi — половозрелая стадия Fusarium moniliforme. Из вы делений этого грибка Ябута и Хаяси (1) получили активное вещество, на званное по имени возбудителя болезни гиббереллином. Позднее Стодол и др. (2) получили гиббереллин и гибберелловую кислоту ферментативны способом на искусственной среде.

Гиббереллины оказались веществами высокой физиологической актив ности. Раствор гиббереллина в воде в разведении $1 \cdot 10^{-6}$ во много ра ускоряет рост и развитие растений (фасоль, горох, кукуруза, перец, тома ты, табак, просо и др.). Наиболее подробная сводка результатов исследо вания гиббереллинов за рубежом составлена Стоу и Ямаки (3), цитирую щими свыше 200 работ.

В Советском Союзе исключительно интересную работу с гиббереллин нами зарубежного происхождения ведет группа ученых во главе М. Х. Чайлахяном. Результаты исследований М. Х. Чайлахяна позволяю сделать выводы о зависимости действия гиббереллинов от фотопериодической реакции растения; установлен факт цветения и плодоношения под действи ем гиббереллина у озимых форм и сеянцев двухлетников в условиях, исклю чающих яровизирующее действие пониженных температур (4–6).

Препарат, сходный по действию с гиббереллином, получила и испытала группа микробиологов и физиологов растений в Академии наук СССР (7, 8). В 1958 г. в Киеве В. И. Билай (Институт микробиологии АН УССР) и Д. А. Вернер (Институт органической химии АН УССР) из отечественных штаммов Fusarium moniliforme получили впервые на Украине кристаллический гиббереллин, идентичность которого с гиббереллином, полученным Стодола, была подтверждена методом хроматографии.

Вновь полученный препарат был впервые испытан нами летом 1958 г. в Ботаническом саду АН УССР на различных травянистых и кустарниковых растениях.

Из травянистых однолетних растений для опыта были взяты табак душистый (Nicotiana odorata), астра китайская (Callistephus sinensis), генциана толстолистная (Gentiana crassicaulis), кермек Жирардов (Limonium Girardianum), кукуруза Успех (Zea mays), томаты Маяк (Lycopersicum esculentum), из кустарниковых — лигуструм обыкновенный (Ligustrum vulgare), пираканта красная (Pyracantha coccinea).

Растения были взяты в недельном возрасте, причем травянистые имели по 2 настоящих листа, кустарниковые — по 2 семядольных листа.

Гиббереллин применялся в концентрации 0,0025%. Растения обрабатывались по методике, примененной М. Х. Чайлахяном: раствор стимуля

тора (для контрольных растений — вода) наносился пипеткой на точку роста по одной капле ежедневно. Опыт был заложен в 10 повторностях, каждая из которых включала 5 растений. Все растения были высажены в вазоны и помещены в оранжерею.

Уже к концу 1-й недели стало заметно, что растения табака, астры, кукурузы, томатов, лигуструма, обработанные гиббереллином, обогнали в росте контрольные растения: у них образовалось по 3—4 настоящих листа, начал развиваться стебель, в то время как контрольные растения были почти в таком же состоянии, что и в начале опыта.

К концу 4-й недели с начала опыта растения табака, астры, томатов, обработанные гиббереллином, зацвели; контрольные растения этих видов все еще были в фазе розетки (табак) или имели 5—6 листьев (рис. 1).

Рис. 1. Растения табака душистого в возрасте 5 недель: слева контрольное, справа — обработанное 0,0025% раствором гиббереллина

Обработанные гиббереллином растения кукурузы к концу 4-й недели достигли в высоту 60—70 см и имели нормально развитый стебель с 10—12 листьями. Контрольные растения кукурузы имели всего 15—18 см в высоту и 3—4 листа.

Сеянцы кустарника лигуструма, обработанные гиббереллином, к концу 4-й недели достигли 10—12 см в высоту и имели 10—12 листьев, тогда как контрольные экземпляры развернули всего по 2 настоящих листа при высоте стебля 3—4 см (рис. 2).

Рис. 2. Растения лигуструма обыкновенного в возрасте 5 недель: слева — контрольное, справа — обработанное 0,0025% раствором гиббереллина

Зимой 1958—1959 г. нами был проведен ряд опытов с обработкой украинским гиббереллином семян различных древесных растений, требую-

щих для прорастания длительной стратификации. Семена таких плодовых по род, как яблоня, груша, рябина, должны стратифицироваться 3—4 мес а семена кизила, будучи высеяны в грунт даж после 3—4-месячной стратификации, прорастак лишь спустя 12—14 мес.

Рис. 3. Влияние гиббереллина на прорастание семян яблони: слева — проростки семян, обработанных 0,02% раствором гиббереллина; справа — контрольные семена

В нашем опыте семена яблони (Malus domestic M. Sargentii, M. Zumi), груши (Pyrus domestica рябины (Sorbus domestica) и кизила (Cornus ma были подвергнуты намачиванию в 0,02% раство гиббереллина в течение суток, после чего был высеяны в ящики с речным песком. Семена кон рольного варианта перед высевом выдерживали сутки в воде. Ящики с семенами были помещен в оранжерею, где поддерживалась температу около 14°.

Опыт был заложен 3 XII 1958 г.; до опы семена, собранные осенью того же года, хран лись в пакетах в сухом помещении при темпер туре 18—19° и предварительно не стратифицир вались.

Семена яблони (всех трех видов), груши и р бины, обработанные гиббереллином, проросли ч рез 6—7 дней после высева (рис. 3), семена киз ла — через 14—15 дней после высева. Контрол ные семена всех видов растений до сих пор (к нец февраля 1959 г.) не проросли.

Каждый вид был взят для опыта в 10 повторн стях, каждая повторность насчитывала 10 семя Процент прорастания у яблони, груши, рябины кизила равнялся соответственно 62, 49, 30 и 4, показатель точности опыта 18—20%.

Таким образом, предварительные испытани украинского гиббереллина, проведенные нами констатировали высокую физиологическую актив ность нового стимулятора, что, наряду с идентифи кацией его физико-химических свойств и разработкой технологии е получения, позволило рекомендовать украинский гиббереллин к прои водству в заводских масштабах.

Ботанический сад
Академии наук УССР

Поступило
17 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] T. Yabuta, T. Hayashi, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 15 (193 [2] F. H. Stodola et al., Arch. Biochem. and Biophys., 1, 54 (1955). [3] B. B. Stow T. Yamaki, Annual Rev. Plant. Physiol., 8, 181 (1957). [4] М. Х. Чайлахя Бот. журн., 43, № 7, 3 (1958). [5] М. Х. Чайлахян, ДАН, 117, № 6, 1077 (195 [6] М. Х. Чайлахян, Физиол. раст., 5, в. 6 (1958). [7] Н. А. Красильнико М. Х. Чайлахян и др., ДАН, 121, № 4, 755 (1958). [8] Н. А. Красильнико Вестн. АН СССР, № 6 (1958). [9] С. Н. Литвиненко, Акклиматизация раст., 57 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ю. В. РАКИТИН и А. Д. ПОТАПОВА

ВЛИЯНИЕ ГЕРБИЦИДОВ НА ДЫХАНИЕ И ФОТОСИНТЕЗ ОВСА И ПОДСОЛНЕЧНИКА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 III 1959)

Показано [1-6], что 2,4-Д и некоторые другие химические препараты, будучи употреблены в небольших дозах, усиливают дыхание, а в повышенных — затормаживают этот процесс. По имеющимся данным [7-8], карбаматы значительно понижают интенсивность процессов дыхания и фотосинтеза. Ослабляя фотосинтез, изопропилфенилкарбамат (ИФК) подавляет и активность угольной ангидразы [9]. Установлено также [5, 15, 11], что при помощи 2,4-Д, β-нафтоксиуксусной, монойодуксусной, парахлорфеноксиуксусной кислот, фенилуретана, гидроксиламина можно вызвать резкое снижение интенсивности фотосинтеза.

В настоящей статье мы приводим ряд новых данных, касающихся действия гербицидов на процессы дыхания и фотосинтеза растений. Опыты были проведены в период с 1952 по 1954 гг. включительно. Объектами исследований служили подсолнечник сорта Саратовский, овес сорта Московский А-315 и сорняк мокрица (Stellaria media). Растения выращивали на полевых делянках. В качестве гербицидов использовали водные растворы натриевой соли 2,4-Д, диэтаноламиновой, триэтаноламиновой и натриевой солей гидразида малеиновой кислоты (ГМК) и водные эмульсии изопропилового эфира хлорфенилкарбаминовой кислоты (хлор-ИФК). Растения опрыскивали из расчета 1000 л раствора или эмульсии на 1 га посева; обработку производили при помощи пульверизатора. Растения обрабатывали на различных фазах их роста и развития. Все физиологические изменения изучали на листьях. Интенсивность дыхания и фотосинтеза, а также активность цитохромоксидазы определяли при помощи аппарата Варбурга. Активность аскорбиноксидазы, пероксидазы и полифенолоксидазы учитывали по методу Бояркина [12, 16] и по методу Поволоцкой и Седенко [13]. В ряде случаев дыхание учитывали также по выделению углекислоты. В этих случаях листья выдерживали некоторое время в небольших стеклянных приемниках, из которых затем брали пробу воздуха для учета в ней углекислоты при помощи прибора Орса.

Полученные данные, часть из которых сведена в табл. 1 и 2, не оставляют сомнения в том, что гербициды вызывают у растений глубокие нарушения окислительно-восстановительных процессов, причем степень этих нарушений зависит как от фазы развития растения и его биологических особенностей, так и от дозы химических препаратов. Опыты показали, что у всходов подсолнечника в первые два дня после обработки их высокими дозами (0,15 и 0,075%) 2,4-Д интенсивность дыхательного газообмена понижается, но через несколько дней, перед гибелью растений, происходит вспышка этого процесса. Надо заметить, что опытные растения по внешнему виду резко отличались от контрольных. Рост обработанных растений был сильно задержан: если у контрольных растений насчитывалось 5—7 листьев, то у опытных было только 2 небольших листа с утолщенными черешками. С течением времени обработанные растения чернели и засыхали.

Таблица 1

Действие 2,4-Д на дыхание овса и подсолнечника

Срок после обработки	Растение	Вариант	Обработка в фазу всходов: аскорбин-оксидаза	полифенол-оксидаза	пероксидаза	дыхание	цитохром-оксидаза	Обработка в фазу 3—4 листье: аскорбин-оксидаза	полифенол-оксидаза	пероксидаза	дыхание	цитохром-оксидаза
2 день	Подсолнечник	Контроль	10,6	23,6	0	184,8	886,0	30,5	302,5	326,5	541,2	1743,
		2,4-Д	10,2	20,2	0	128,5	1021,6	25,5	180,0	149,0	650,1	1797
	Овес	Контроль	0	0,4	0	336,8	1987,2	8,2	0	88,0	485,6	
		2,4-Д	0,6	0	0	500,8	2701,2	5,6	1,3	137,0	436,8	
8 день	Подсолнечник	Контроль	8,6	25,2	12,8	228,5	1645,9	7,2	228,7	331,0	510,8	1372
		2,4-Д	3,7	30,5	57,7	268,4	2169,6	54,0	116,0	83,0	567,7	1562,
	Овес	Контроль	0,6	0,2	67,6	289,3	1689,6	8,3	0	212,5	373,8	1530
		2,4-Д	0,9	0	85,8	262,5	1230,9	14,3	0	220,5	500,9	1605

Примечания. I. 2,4-Д применяли в виде 0,15% раствора. II. Интенсивнос дыхания и активность цитохромоксидазы выражена в микролитрах O_2 на 1 г сырс вещества за 1 час; активность аскорбиноксидазы, полифенолоксидазы и пероксидазы в миллиграммах окисленной аскорбиновой кислоты за 30 мин. на 1 г сырого веществ

Как видно из табл. 1, у всходов подсолнечника в первые дни после о работки их 2,4-Д (0,15%) активность аскорбиноксидазы снижается бол чем в 2,5 раза, тогда как активность пероксидазы резко возрастает, особе но у погибающих растений. Несомненно, что такое большое повышен активности пероксидазы является результатом резкого нарушения обме веществ. У молодых растений овса, в противоположность подсолнечник обработка вызывает значительное повышение активности аскорбиноксид зы, особенно на следующий день после обработки.

Таблица 2

Действие 2,4-Д и хлор-ИФК на дыхание овса и подсолнечника

Состояние растений в момент обработки	Срок после обработки	Вариант	Овес: аскорбин-оксидаза	полифенол-оксидаза	пероксидаза	дыхание	цитохром-оксидаза	Подсолнечник: аскорбин-оксидаза	полифенол-оксидаза	пероксидаза	дыхание	цитохром-оксидаза
Фаза колеоптилей и первых листьев	2 день	Контроль	1,5	3,5	190,0	440,0	332,4	14,5	51,5	329,0	566,4	26
		0,15% 2,4-Д	0	0	194,4	422,8	528,0	16,0	48,0	321,0	464,8	27
		2% Хлор-ИФК, + 8% ОП-7	0	3,0	198,0	463,2	361,2	14,5	59,5	333,0	1054,4	76
Фаза 3—6 листьев	2 день	Контроль	19,0	39,0	278,0	546,0		132,0	332,0	0	687,6	
		0,15% 2,4-Д	6,0	22,0	204,0	776,4		163,0	449,0	196,0	1322,4	
		2% Хлор-ИФК, +8% ОП-7	6,0	40,0	244,0	596,4		129,0	501,0	0	1371,6	
	5 день	Контроль	10,0	20,0	197,0	565,2		40,0	308,0	198,0	639,6	
		8% ОП-7	10,0	20,0	246,0	1098,0		101,0	229,0	0	699,6	
		2% Хлор-ИФК +8% ОП-7	5,0	15,0	170,0	789,6		74,0	386,0	0	1359,6	

Примечание. Интенсивность дыхания и активность ферментов — в тех же ед ницах, что в табл. 1.

У подсолнечника, подвергшегося действию препарата в период бутон зации, и овса — в период выброса метелки, интенсивность дыхания возр стает более чем в 2 раза. При этом у подсолнечника повышению дыхани сопутствует усиление активности аскорбиноксидазы, а у овса — усилен активности полифенолоксидазы. Это свидетельствует о различиях в реа ции различных растений на действие одного и того же гербицида.

Сопоставление действия 2,4-Д и хлор-ИФК показало, что оно различн для злаковых и широколистных растений (табл. 2). У всходов подсолне

ника на 2 день после обработки их 2,4-Д интенсивность дыхания заметно снижается, тогда как хлор-ИФК вызывает у таких же растений удвоение интенсивности дыхания и утроение активности цитохромоксидазы. У овса того же возраста хлор-ИФК не вызывает заметных изменений дыхательного процесса.

Сравнительные испытания различных солей ГМК показали, что эти вещества также далеко не одинаковы по своему действию на различные растения. У подсолнечника в первые 3—4 дня после обработки его диэтаноламиновой солью ГМК (0,3—0,1%) интенсивность дыхания повышается более чем в 3,5 раза, тогда как у овса она почти не изменяется, зато натриевая соль ГМК (0,3—0,1%) у тех же растений овса вызывает вдвое более интенсивное дыхание.

На обработку растворами ГМК в тех же концентрациях подсолнечник и овес отвечают повышением активности окислительных ферментов. Диэтаноламин, используемый как растворитель ГМК, задерживает рост овса и подсолнечника и вызывает у последнего формативные изменения листьев. Кроме того, диэтаноламин повышает интенсивность дыхания и у тех и у других растений.

Таблица 3

Действие 2,4-Д и хлор-ИФК на интенсивность фотосинтеза овса, подсолнечника и мокрицы

Вариант	На 2 день после обработки		На 7 день после обработки		На 4 день после обработки
	подсолнечник	овес	подсолнечник	овес	мокрица
Контроль	17,10	18,0	21,0	11,7	20,0
0,075% 2,4-Д	9,65	7,0	18,0		
0,15% 2,4-Д	12,55	6,5	15,0	11,0	
2,0% Хлор-ИФК	4,65	5,3	14,0	8,0	3,3

Примечание. I. Опыт поставлен на 15-дневных растениях. II. Интенсивность фотосинтеза в миллиграммах O_2, выделенного 1 $см^2$ площади листа за 10 мин.

Будучи применены в дозе 9—6 кг/га, соли ГМК убивают растения овса и подсолнечника, а более слабые растворы ГМК (0,3—0,1%) задерживают их рост.

Следовательно, в отличие от 2,4-Д, ГМК не обнаружил селективного действия. В дозах 0,75—1,5 кг/га 2,4-Д поражает растения подсолнечника в фазе всходов и в фазе 7—9 листьев и не повреждает растений овса.

Как показали проведенные исследования, гербициды подавляют процесс фотосинтеза у различных растений по-разному (табл. 3). Под влиянием 2,4-Д интенсивность фотосинтеза молодых растений подсолнечника понижается на следующий день после обработки на 27%, а у растений овса того же возраста на 64% против контроля. Препарат хлор-ИФК сильно понижает интенсивность фотосинтеза как у овса, так и у подсолнечника. У овса уже через неделю после обработки 2,4-Д интенсивность фотосинтеза почти полностью восстанавливается, а у подсолнечника заметных сдвигов за это время не обнаруживается.

Хлор-ИФК и вспомогательное вещество ОП-7 почти совсем приостанавливают фотосинтез у растений мокрицы (табл. 3).

Препарат 2,4-Д понижает интенсивность дыхания у всходов подсолнечника в первые дни после обработки, и тем сильнее, чем выше доза гербицида; затем происходит вспышка дыхания, особенно у погибающих растений. У овса того же возраста 2,4-Д вызывает лишь незначительное усиление дыхания. Однако у овса и подсолнечника, обработанных этим препаратом в период выброса метелки и бутонизации, интенсивность дыхания возрастает в 2—2,5 раза. Препарат хлор-ИФК, в противоположность 2,4-Д, резко снижает дыхание овса и подсолнечника в первые 2—3 часа после обработки. С течением времени интенсивность дыхания у подсолнечника возрастает, а у овса все же отстает от растений контрольного варианта. У растений мокрицы, обработанных хлор-ИФК, интенсивность дыхания также ослабляется. Препараты 2,4-Д и хлор-ИФК по-разному изменяют и активность окислительных ферментов. У растений подсолнечника 2,4-Д

вызывает значительное повышение активности пероксидазы, а действие хлор-ИФК — подавление работы этого фермента.

Обращает на себя внимание тот факт, что при действии 2,4-Д, хлор-ИФК и ГМК у растений овса и подсолнечника возрастает активность железосодержащего фермента — цитохромоксидазы, особенно у всходов подсолнечника при обработке их хлор-ИФК. Препарат ГМК, повреждающий как растения овса, так и растения подсолнечника, усиливает окислительно-восстановительные процессы у тех и других растений.

Наши наблюдения показали, что если применяемые дозы препаратов были несколько ниже тех доз, которые убивают растения, то вызываемые обработкой физиологические нарушения со временем преодолеваются растениями. Об этом можно было судить по восстановлению роста после временной его задержки, по прекращению эпинастии листьев и стеблей, а также по восстановлению нормальной интенсивности процессов дыхания и фотосинтеза. Как показали наши исследования, скорость преодоления вызванных гербицидами нарушений находится в тесной зависимости от селективности действия применяемых препаратов. В качестве примера можно указать на то обстоятельство, что при действии 2,4-Д процессы роста, фотосинтеза и дыхания восстанавливаются у овса значительно быстрее, чем у мокрицы и подсолнечника.

Полученные данные подтверждают представление ([1], [14], [15],), что в растительном организме происходит детоксикация чуждых ему химических соединений и что скорость детоксикации зависит от вида и от физиологического состояния растения, а также от химического строения, физических свойств и дозы применяемого соединения.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
20 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. В. Ракитин, Усп. совр. биол., **36**, в. 3 (6) (1953). [2] Химические средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений. Итоги науки под общей редакцией проф. Ю. В. Ракитина, 2, Изд. АН СССР, 1958. [3] Ю. В. Ракитин, К. Е. Овчаров, Стимуляторы и гербициды в хлопководстве, Изд. АН СССР, 1957. [4] R O. Freeland, Plant Physiol., **24**, 4 (1949). [5] Kelly Sally, Avery George S., jr, Am. J. Bot., **38**, I (1951). [6] Дж. Альгрен, Г. Клингмэн, Д. Вольф, Борьба с сорными растениями, ИЛ, 1958. [7] H. Freed Virgil, J. Agric. and Food Chem., 1 (1953) [8] А. Л. Курсанов, Н. Н. Крюкова, Биохимия, 2, в. 5 (1937). [9] И. И. Гунар, Е. Е. Крастина, К. А. Брюшкова, ДАН, **84**, № 1 (1952). [10] А. М. Кузин, Г. Н. Саенко, Биохимия, **20**, в. 2 (1955). [11] R. A. Lewin, R. H. Mintz, Arch. Biochem. and Biophys., **54**, 1 (1955). [12] А. Н. Бояркин, Биохимия, **16**, в. 4 (1951). [13] К. Л. Поволоцкая, Д. М. Седенко, Биохимия, **20**, в. 1 (1955). [14] Ю. В. Ракитин, Использование стимул торов и гербицидов в растениеводстве, 1957. [15] Ю. В. Ракитин, Тр. Совещ. по проблемам физиологии и экологии растений, Львов, 1958. [16] А. Н. Бояркин, Тр. Инст. физиол. раст. им. К. А. Тимирязева, **8**, в. 2 (1954)

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. Н. САГАЙДАК

УВЕЛИЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ СВЕКЛЫ ПУТЕМ ПРИВИВКИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 III 1959)

Прививка широко применяется для получения вегетативных гибридов плодовых, овощных, зерновых и других культур, причем, как правило, производятся прививки надземных частей растений, прививки же корней применяются очень редко. Вместе с тем известно, что корень не только укрепляет растение в почве и берет из нее воду и питательные вещества, но активно участвует и в синтезе биохимических веществ ([1-3, 6, 7, 10, 13]) и др.).

Среди биологических процессов важнейшее значение в жизни растений имеет фотосинтез, который осуществляется с помощью хлорофилла. Е. Ф. Вотчал и И. М. Толмачев ([2]) изучали значение количества пигментов в повышении продуктивности растений. А. А. Табенцкий ([13]) изучал структуру хлорофиллового зерна, влияние внешних факторов, агротехнических приемов и удобрений. В. И. Палладин ([9]) исследовал зависимость количества пигментов от наличия сахаров в тканях.

Известна определенная зависимость между содержанием хлорофилла и фотосинтезом и даже величиной и качеством урожая ([5, 8, 14]).

В 1957 г. нами был проведен опыт, направленный на выяснение влияния взаимной прививки дополнительных корней сахарной и столовой свеклы на количество зеленых пигментов в листьях.

Для опыта были взяты семена столовой свеклы (сорт Сквирская 34) и сахарной свеклы (сорт Верхнячская 020), которые были высеяны 5 IV с междурядьями 45 см.

Опыт был заложен по следующей схеме: а) контрольные растения сахарной свеклы, б) сахарная свекла с привитым дополнительным корнем столовой, в) столовая свекла с привитым дополнительным корнем сахарной, г) контрольные растения столовой свеклы.

Начало всходов было отмечено 30 IV, а полные всходы — 3 V. В каждом варианте было оставлено по 25 растений. Прививки дополнительных корней были произведены 5 VI.

Прививка производилась на растениях свеклы, когда их толщина достигала 0,3—0,5 см; растения выкапывали и после прививки дополнительных корней снова высаживали в грунт.

Техника прививки (см. рис. 1) заключается в следующем: 1) на одном растении в верхней части корня делается разрез снизу вверх, а у второго срезаются листья и клинышком вверху заостряется корешок (рис. 1 *а*); 2) клинышек одного корня помещается в разрез второго, место прививки оборачивается смоченной в воде пергаментной бумагой и плотно обвязывается суровой ниткой (рис. 1 *б*); 3) привитые растения высаживаются в грунт на постоянное место, причем повязки не снимаются (они сгнивают). На рис. 1 *в* показано растение с прижившимся вторым корнем.

За время вегетации на всем участке 5 раз было произведено рыхление междурядий и в рядках (8 VII, 12 и 31 VIII, 18 IX и 2 XI); было прове-

дено 4 полива (5 VII, 8 и 28 VIII и 14 IX); подкормка фосфорно-калийными удобрениями с поливом произведена 8 VIII, уборка корнеплодов —22 XI.

На привитых и контрольных растениях 14 и 23 IX и 19 X были взяты листья для анализа содержания сухого вещества и суммы зеленых пигментов (хлорофилл a и b). Листья брали с одних и тех же растений, в 11 час утра, причем всегда восьмой лист (начиная отсчет от самого молодого листа). Проводились анализы на сухое вещество и пигменты в листьях *.

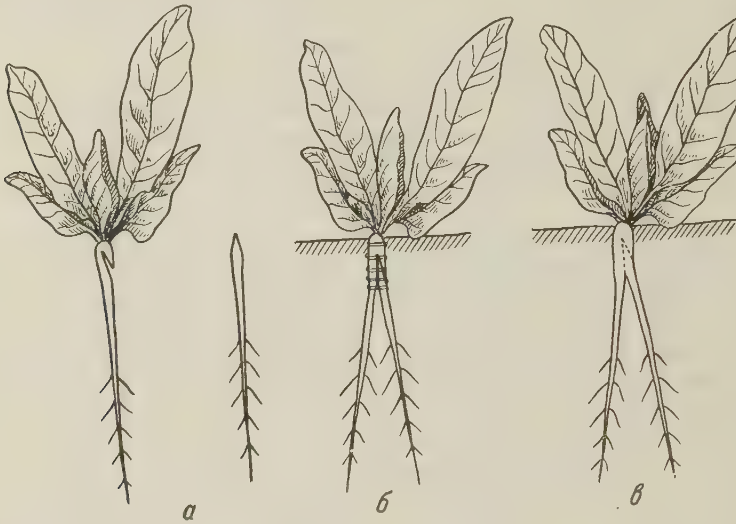


Рис. 1. Схема прививки дополнительных корней свеклы

Определение суммы зеленых пигментов производилось методом хроматографии на бумаге Сиронваля в модификации Е. Г. Судьиной ([12]). Дальнейшее количественное определение проводилось фотоэлектроколориметром ФЭК-М4.

Кроме того, в корнеплодах производилось определение сахаров по методу Бертрана.

Таблица 1

Содержание сухого вещества и зеленых пигментов в листьях привитых и контрольных растений свеклы

Вариант	Содерж. сух. вещ. в %			Содерж. хлорофилла a+b *		
	14 IX	23 IX	19 X	14 IX	23 IX	19 X
Столовая свекла (контроль)	26,34	26,98	15,94	1,26/100	1,93/100	1,70/100
Столовая + сахарная	22,75	25,04	16,12	2,44/194	2,93/152	2,28/134
Сахарная + столовая	24,06	25,92	16,23	2,00/118	2,53/126	2,30/115
Сахарная свекла (контроль)	24,43	25,12	16,02	1,69/100	2,00/100	2,00/100

* Над чертой — в процентах на абсолютно сухой вес, под чертой — в процентах к контролю.

Из табл. 1 видно, что больше всего сухого вещества оказалось в листьях столовой свеклы. При прививке растениям столовой свеклы дополнительного корня сахарной в листьях имеется тенденция к уменьшению количества сухого вещества. При прививке же к сахарной свекле дополнительного

* Анализы сухого вещества и хлорофилла в листьях проводились К. Б. Бурлай.

корня столовой появляется тенденция к увеличению количества сухого вещества в листьях.

В листьях столовой свеклы, так же как и в листьях привитых вариантов, на 19 X содержание хлорофилла a + b заметно снижается.

В среднем за 3 срока определения в варианте столовой свеклы с привитым дополнительным корнем сахарной свеклы количество пигментов в листьях оказалось на 60% больше, чем в листьях столовой, а в варианте сахарной свеклы с привитым дополнительным корнем столовой свеклы на 20% больше, чем в листьях сахарной.

Обращает на себя внимание тот факт, что в листьях обоих вариантов растений с привитыми дополнительными корнями с течением времени сумма пигментов выравнивается (у варианта столовая + сахарная 2,28%, а у варианта сахарная + столовая 2,30%).

Представляло интерес сопоставить количество зеленых пигментов со средним весом корнеплодов и суммой сахаров по вариантам (табл. 2).

Таблица 2

Средний вес корнеплодов и сумма сахаров у привитых и контрольных растений свеклы во время уборки

Вариант	Средний вес корнеплода в г	Сумма сахаров в %*
Столовая свекла (контроль)	836	4,95
Столовая + сахарная	1230	12,18/18,64
Сахарная + столовая	615	13,51/18,51
Сахарная свекла (контроль)	550	19,61

* Над чертой — в «столовой» части, под чертой—в «сахарной» части корнеплодов.

Из табл. 2 видно, что средний вес корнеплода оказался большим у растений привитых вариантов по сравнению с соответствующими контролями. Аналогичные результаты получены нами на растениях помидоров ([10]). Обращает на себя внимание изменчивость суммы сахаров у растений привитых вариантов.

Этот опыт не только подтверждает существенную роль корня в образовании пигментов ([4]), но и указывает путь увеличения количества зеленых пигментов в листьях привитых растений, а также расширяет наши познания о роли дополнительных корней в изменении важнейших признаков и свойств растения.

Разработанная нами простая и дающая высокий процент приживаемости техника прививки позволяет получать в массовом масштабе вегетативные гибриды свеклы в полевых условиях.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило
11 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. П. Браславская, Агробиология, № 6 (1948). [2] Е. Ф. Вотчал. Исследования по ассимиляции CO_2 сельскохозяйственными растениями в природных условиях, Докл. на Всесоюзн. съезде ботаников, М., 1926. [3] А. Л. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6 (1957). [4] И. Ф. Ляшенко, И. И. Ляшенко, Физиол. раст., 4, в. 6 (1957). [5] А. А. Ничипорович, Световое и углеродное питание растений (фотосинтез), Изд. АН СССР, 1955. [6] А. С. Оканенко, И. М. Толмачев и А. М. Кекух, Тр. Научн. инст. селекции, 2, 1928. [7] А. С. Оканенко, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6 (1937). [8] А. С. Оканенко, Журн. Інст. бот. Акад. наук УРСР, № 18—19 (26—27) (1938). [9] В. И. Палладин, Зап. Харьков. унив., 3 (1893). [10] И. Н. Сагайдак, Селекция и семеноводство, № 1 (1952). [11] Д. А. Сабинин, Изв. биол. научн.-иссл. инст. при Пермском гос. унив., 4, прилож. 2 (1925). [12] Э. Г. Судьина, Образование и накопление хлорофилла в зависимости от активности хлорофиллазы, Диссертация, Одесса, 1947. [13] А. А. Табенцкий, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1947). [14] А. А. Шмук, Усп. совр. биол., 21, в. 1 (1946).

Доклады Академии наук ССС
1959. Том 126, № 6

ЗООЛОГИЯ

Г. Г. АБРИКОСОВ

О РОДОВЫХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯХ И ГЕОГРАФИЧЕСКОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ГОЛОРОТЫХ (GYMNOLAEMATA) МШАНОК КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДОЕМОВ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 III 1959)

Голоротые мшанки — группа, как известно, в основном морская. Лишь немногие из них проникли в пресные и солоноватые воды, причем в них встречаются только представители отряда Ctenostomata. Отряд Cyclostomata (по некоторым авторам — особый класс Stenolaemata) — чисто морской, а из отряда Cheilostomata только в солоноватые водоемы морских побережий проникают представители морского, широко распространенного рода Membranipora (5). За более чем столетний период изучения ктеностомат континентальных водоемов (первый представитель был открыт в 1831 г.) был описан ряд родов. После детальной проработки можно считать вполне обоснованными рядом наружных и анатомических признаков (строение кишечника) следующие 6 родов: Paludicella, Pottsiella, Hislopia(=Norodonia, Echinella и Norodomia), Arachnoidea(=Arachnidia), Victorella и Tanganella, заключающих 15 видов. Наиболее неясным был род Pottsiella, но после детального анализа вопрос о нем разрешен. Кроме этих родов в солоноватые водоемы морских побережий проникают представители морского широко распространенного рода Bowerbankia (4). По последней системе ктеностомат (22) первые четыре рода относятся к подотряду Carnosa, а последние два к подотряду Stolonifera.

В настоящее время мшанки континентальных водоемов изучены достаточно хорошо; кроме отдельных работ, имеется и ряд сводных — по Европе (18), Сев. Америке (19), Африке (11), Индии (9), Японии (23) и Бразилии (17). Эти работы представляют возможность дать картину их распространения и провести его анализ. Если для покрыторотых в общем масштабе это сделать труднее и поэтому пока сделано в более узких рамках (3), для данной группы это вполне возможно.

Из анализа их географического распространения (рис. 1) можно сделать следующие выводы:

1. Ни один из настоящих пресноводных родов ктеностомат не имеет всесветного распространения. Такое распространение вторично (в связи с расселением) имеет только солоноватоводный род Victorella.

2. Ктеностомат континентальных водоемов по их распространению можно разделить на три группы, причем распространение каждой из этих групп отражает степень проникновения их в пресные воды.

I группа. Сюда относится род Paludicella. Это, по-видимому, наиболее древняя группа пресноводных ктеностомат. В своем приспособлении к обитанию в пресных водах этот род выработал особые приспособления для переживания неблагоприятных условий, сходные по функции со статобластами покрыторотых, так называемые зимующие почки, или гибернакулы. Несмотря на такое приспособление, род этот не «освоил» все пресноводные водоемы и не стал всесветным, а распространен в умеренной зоне (его можно считать голарктическим). Интересно, что он встречается далеко на севере (Гренландия, 69°13′ с. ш. (24)). На юге он найден только в Таи

ланде [10] и Гватемале [20], но в виде особого вида (P. pentagonalis). В южном полушарии он встречен только в Новой Зеландии [16], куда, видимо, завезен. Древность этого рода подтверждается тем, что среди морских ктеностомат нельзя обнаружить формы, которые можно было бы считать исходными для него.

II группа. Сюда относятся роды Pottsiella и Hislopia; они проникают в пресные воды не так сильно и занимают сравнительно небольшие ареалы; особенно это касается первого рода [19] (рис. 1). Род Hislopia—

Рис. 1. Географическое распространение представителей Ctenostomata континентальных водоемов. *1—3* — род Paludicella Gervais: *1* — P. articulata — сплошной ареал, *2* — P. articulata — отдельные местонахождения, *3* — P. pentagonalis; *4* — род Pottsiella Kraepelin; *5* — род Hislopia Carter; *6* — род Victorella S. Kent; *7* — род Tanganella Braem; *8* — род Arachnoidea (Moore)

древний вселенец в пресные воды, ранее (третичная эпоха) он населял, по-видимому, пресные воды всей юго-восточной Азии, сейчас ареал его более узкий [10, 15] (рис. 1). В Байкале [7, 1] — он реликт пресноводной третичной фауны, но не морской «элемент», каким его часто считают. Нахождение в низовьях Енисея [8] и на Таймыре [6] надо рассматривать как результат вторичного расселения из Байкала. Можно предполагать, что расселение этого рода по водоемам Сибири будет продолжаться.

III группа. Это обитатели солоноватых вод. Сюда относятся роды Victorella и Tanganella, они являются чисто солоноватоводными родами, обитающими в солоноватых водоемах морских побережий, причем второй род известен пока только с балтийского побережья Германии [14]. Victorella — широко распространенный род. Известно только два местонахождения представителей этого рода далеко от моря: это оз. Иссык-Куль [12, 2] и оз. Танганьика [21]. Основным ареалом его являлся понто-каспийский район, затем он широко пассивно расселился и в настоящее время имеет почти всесветное распространение [4]. Вопрос о морских исходных формах этого рода, казалось, решался очень ясно, когда были обнаружены морские представители его, но детальное изучение их [13] показало, что они относятся к совершенно особому роду.

В несколько особом положении находится род Arachnoidea — пока он найден только в оз. Танганьика [21]. Интерес к этому роду увеличивается тем, что два других вида его найдены в море. Если это действительно так, то его можно было бы считать наиболее «молодым» представителем ктено-

стомат пресных вод, а нахождение в Танганьике реликтовым, но случай с «морской» виктореллой заставляет отложить окончательное суждение о нем до более детального изучения его морских представителей.

Таким образом, из анализа географического распространения голоротых мшанок континентальных водоемов можно сделать один общий вывод: их распространение, так же как и покрыторотых ([3]), имеет свои закономерности, обусловленные как геологическими, так и экологическими причинами, и представление о них как о «космополитах» должно быть оставлено.

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Г. Абрикосов, Русск. гидроб. журн., 3, № 11—12 (1924). [2] Г. Г. Абрикосов, ДАН, 307—312 (1927). [3] Г. Г. Абрикосов, ДАН, 126, 5 (1959). [4] Г. Г. Абрикосов, Зоол. журн., 37, в. 5 (1959). [5] Г. Г. Абрикосов, Зоол. журн., 37, в. 12 (1959). [6] В. Н. Грезе, Изв. Всесоюзн. геогр. общ., 79, № 3 (1947). [7] А. А. Коротнев, Сбор. 50-лет. Вост.-Сиб. отд. РГО, в. 1 (1901). [8] П. Л. Пирожников, Бюлл. МОИП, сер. биол., 46, 3 (1937). [9] N. Annandale, Fauna British India, 8, 1911, p. 161. [10] N. Annandale, Mem. As. Soc. Bengal., 6, p. 13 (1916). [11] F. Borg, Senckenbergiana, 18, № 1—2 (1936). [12] F. Braem, Тр. СПб. общ. естествоисп., 42, в. 2, ч. 1 (1911). [13] F. Braem, Zs. Morph. Ökolog. Tiere, 36, 2 (1939). [14] F. Braem, Zoologica, 37, H. 3, № 102, 1 (1951). [15] C. Dawydoff, C. R., 226, 1138 (1948). [16] Ch. Hamilton, Trans. New-Zel. Inst., 35 (1902). [17] E. Marcus, Bolet. Univ. Sao-Paulo, 25, Zoologia, № 6 (1942). [18] M. Prenant, G. Bobin, Fauna France, 60, Paris, 1956, p. 1. [19] M. Rogick, Fresh-water Invertebrates of the United States, Chapter 12, 1953, p. 256. [20] M. Rogick, C. Brown, Ann. N.-Y. Acad. Sci., 43, art 3 (1942). [21] Ch. Rousselet, Proc. Zool. Soc. London, 250 (1907). [22] J. Soule, Bull. South Calif. Acad. Sci., 56, part 1 (1957). [23] M. Toriumi, Sci. Repts. Tôhoku Univ., Ser. 4, 22, 2 (1956). [24] C. Wesenberg-Lund, Medd. Grønland, 34 (1908).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ЗООЛОГИЯ

О. М. БОЧАРОВА-МЕССНЕР

ПЕРИТРОФИЧЕСКАЯ ПЕРЕПОНКА В КИШЕЧНИКЕ ВРЕДНОЙ ЧЕРЕПАШКИ (EURYGASTER INTEGRICEPS PUT.)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 III 1959)

Перитрофическая перепонка, характерная для средней кишки большинства насекомых, издавна привлекает к себе внимание исследователей. Как известно, она всегда присутствует у личинок и взрослых форм насекомых с грызущим ротовым аппаратом и, как правило, отсутствует у сосущих форм.

Отсутствие перитрофической перепонки у насекомых с сосущим ротовым аппаратом является одним из оснований считать главнейшей функцией этого образования защиту эпителиальных клеток кишечника от механических повреждений частицами пищи ([13, 16, 1, 9, 7] и др.). Однако отдельные случаи нахождения перитрофической перепонки у имаго двукрылых [15, 3, 8, 2] наряду с более углубленным изучением ее строения и происхождения у различных представителей ([10, 11, 14] и др.) заставляет пересмотреть представления о функциональном значении этого образования.

У вредной черепашки (сем. Pentatomidae), как и у всех представителей надотр. Rhynchota, перитрофическая перепонка до сих пор обнаружена не была. Ее не отмечают ни Труханов [4], ни Вадьдани, описавшие у вредной черепашки особенности гистологического строения кишечника и других органов. Скорее всего это связано с тем, что ими давалось описание строения кишечника у клопов, видимо, только периода активной жизнедеятельности на полях, когда, как нам удалось выяснить, перитрофическая перепонка, за редким исключением, действительно отсутствует.

Нами перитрофическая перепонка была обнаружена у молодых, хорошо накормившихся имаго, в конце их подготовки к периоду пассивной жизни, когда это образование выражено обычно наиболее четко и у большинства особей. Имеется, как будет подробнее показано ниже, перитрофическая перепонка и в течение всей пассивной жизни у клопов на зимовках, однако у различных особей и даже у одной особи, но в различных участках кишечника, она выражена различно и обнаруживается с различной легкостью.

Для изучения вскрытые клопы фиксировались: для общей гистологии — по Ценкеру, для реакции на хитин — по Карнуа, для реакции на жир — 10% раствором формалина.

При обработке для общей гистологии и на хитин объекты проводились через метилбензоат или терпинеол и заливались в парафин. Срезы (5—7 μ) окрашивались гематоксилином по Гейденгайну и азановым методом по Гейденгайну для общей гистологии, а для выявления хитина — хлорцинкйодом. Для выявления жира объекты заливались в желатину, резались на замораживающем микротоме; срезы (5 и 10 μ) окрашивались суданом III с подкраской гематоксилином Эрлиха.

Как нами установлено, перитрофическая перепонка у вредной черепашки выделяется всеми клетками эпителия первого (мешковидного) отдела средней кишки, т. е. является по классификации Уигглесурса [16] первичной перитрофической перепонкой. Когда она хорошо выражена — это тон-

кая (0,5 μ) бесструктурная мембрана, на которой на толстых косо прошедших срезах можно различить полигональный рисунок, соответствующий границам выделивших ее клеток.

Перитрофическая перепонка дает положительную реакцию на хитин, суданом III она сплошь окрашивается в ярко-оранжевый цвет — так же как интима передней и задней кишки и хитиновая выстилка трахей. Располагается она или непосредственно прилегая к границам клеток (над щеточной каемкой, когда таковая имеется) (рис. 1*а*), или на значительном, иногда в 3—4 раза превышающем высоту клеток, расстоянии от последних (рис. 1*б* — *г*).

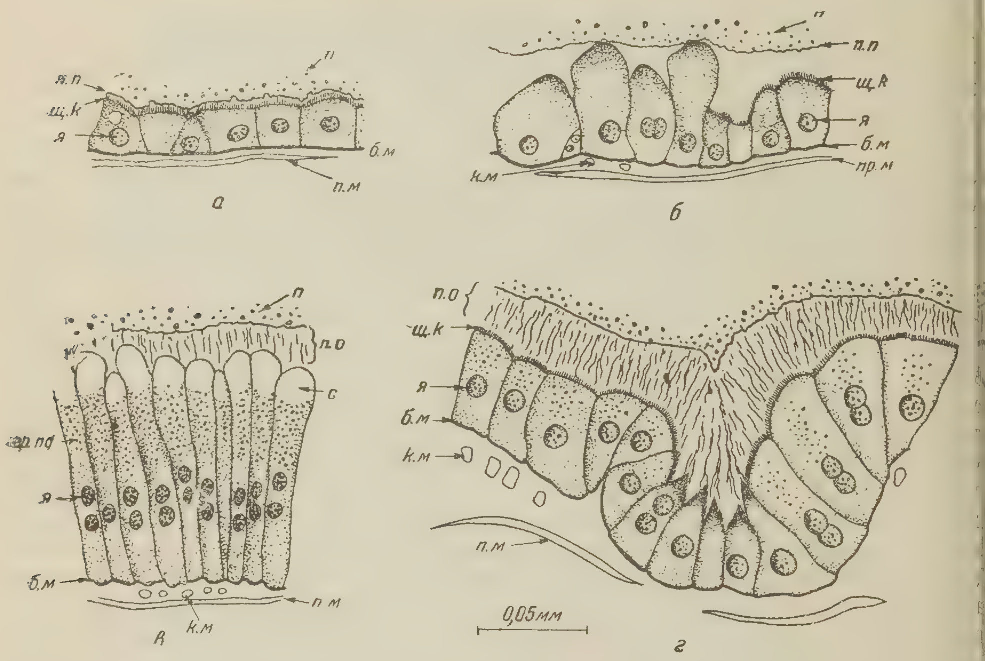


Рис. 1. Особенности расположения перитрофической перепонки в средней кишке вредной черепашки. *а*— перитрофическая перепонка (*п.п*) располагается непосредственно над клетками эпителия; *б*—*п.п* несколько удалена от эпителия; *в* и *г* — над эпителиальными клетками образовалась перитрофическая оболочка (*п. о*), включающая *п.п* и студенистый слой, *п* — пища, *щ. к* — щеточная каемка, *с* — секрет, *гр. пф.* — гранулы профермента, *я* — ядра, *б. м* — базальная мембрана, *к. м* — кольцевые мышцы, *п. м* — продольные мышцы, *стр* — струйчатость

Когда перитрофическая перепонка располагается на некотором расстоянии от поверхности эпителия у некоторых объектов в первом (мешковидном) отделе средней кишки, пространство между ними заполнено студенистым, неправильно поперечно исчерченным веществом, которое по Маллори окрашивается в светло-голубой цвет, а при окраске на жир — в зависимости от функционального состояния клопов — в различной интенсивности оранжевые тона. Иными словами, в кишечнике вредной черепашки образуется перитрофическая оболочка, включающая перитрофическую мембрану и студенистый слой (рис. 1*в* и *г*).

Сходное образование перитрофической оболочки с наличием поперечно исчерченного «волокнистого» слоя описано Павловским и Зариным ([12]) у медоносной пчелы и Вейром ([14]) у личинки муравья Myrmica.

Однако у вредной черепашки волокнистая структура не заменяет щеточной каемки, как это описывают для медоносной пчелы Павловский и Зарин. Щеточная каемка отсутствует только тогда, когда она разрушается в связи с секреторной активностью клеток (рис. 1*в*), чаще же всего как щеточная каемка, так и волокнистая структура перитрофической оболочки присут-

ствуют одновременно (рис. 1г). В местах, где студенистое вещество, видимо, отсутствует (обычно в глубине складок эпителия), хорошо различима у границ клеток нитевидная струйчатость, направляющаяся к перитрофической мембране и переходящая в нее (рис. 2).

Так же как и у личинок Myrmica ([14]), высота студенисто-волокнистого слоя варьирует не только в различные периоды жизни клопов, не только у различных особей одного периода, но и у одной и той же особи в различных участках средней кишки. Иногда этот слой выражен только над самыми низкими клетками эпителия, иногда же располагается над всеми клетками, причем может быть больше высоты выделивших его клеток.

Перитрофическая перепонка у вредной черепашки обнаруживается, когда она хорошо выражена, вдоль всего первого отдела средней кишки, в трубчатом втором отделе; в пилорическом отделе и в задней кишке перитрофическая перепонка нами не обнаружена.

Студенисто-волокнистый слой наблюдался обычно в первом отделе средней кишки, и преимущественно в передней, грудной, его части.

Как выше отмечено, перитрофическая перепонка имеется у вредной черепашки не на всех этапах ее жизненного цикла. По нашим данным, у личинок всех пяти возрастов, активно питающихся на зерне разной спелости, перитрофическая перепонка отсутствует. Отсутствует она и у молодых имаго в период их активного питания и активного усвоения ими пищевых веществ. Впервые появляется она и очень хорошо бывает выражена у молодых, хорошо накормившихся имаго, когда активное переваривание поступающих пищевых веществ прекращается, а начинается консервация пищевых резервов ([6], [5]). Хорошо выражена перитрофическая перепонка у клопов перед отлетом их с полей на места зимовки и в течение всей пассивной жизни на зимовках, т. е. тогда, когда активное питание у клопов отсутствует, а пищевые запасы расходуются очень экономно и постепенно. Весной, после возвращения клопов на поля, перитрофическая перепонка обнаруживается только у тех клопов, которые не приступили еще к активному питанию на растениях и сохранили достаточные запасы пищевых резервов. С начала активного питания на зеленых частях растений у перезимовавших клопов перитрофической перепонки обнаружить уже не удается.

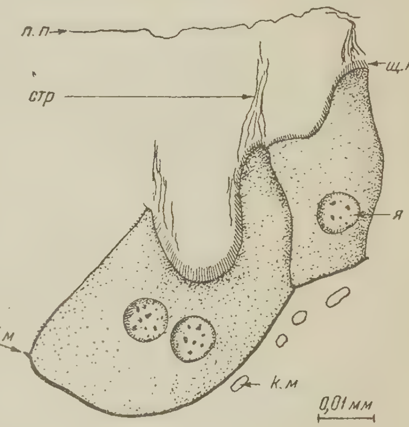


Рис. 2 Образование перитрофической перепонки. Обозначения те же, что на рис. 1

Такая четкая связь активного питания безусловно заслуживает внимания при трактовке функционального значения этого образования.

У вредной черепашки защитная функция перитрофической перепонки ведущей быть не может, так как последняя отсутствует, как мы только что видели, в период активного питания клопов, когда опасность повреждения клеток пищевой массой, быстро продвигающейся и часто содержащей крупные зерна крахмала, выше, чем в период пассивной жизни.

Наличие хорошо выраженной перитрофической перепонки в период пассивной жизни, когда процессы обработки и усвоения пищи протекают очень экономно, и развитие студенисто-волокнистого слоя между перитрофической перепонкой и поверхностью эпителия преимущественно в первом отделе средней кишки, где сосредоточены, как нами показано, основные процессы секреции пищеварительных ферментов, дают нам основание присоединиться к точке зрения, развиваемой Павловским и Зариным ([12]), Деном ([10], [11]) и Вейром ([14]). По мнению последних, перитрофическая оболочка

(или оболочки) обеспечивают постепенное и более экономное действие пи щеварительных ферментов на пищевой субстрат, обеспечивают постепен ное и наиболее полное переваривание пищевых веществ. Как показал Пе терсон (цит. по ([12])), в перитрофической оболочке обнаруживаются пищева рительные ферменты, а по данным Вейра — в последовательных перитро фических оболочках хорошо видны гранулы, видимо являющиеся частица ми пищи, смешанными с пищеварительными ферментами. Величина гранул – наиболее крупная у просвета кишки, наименьшая у границы эпителия.

В случаях, отмеченных нами выше, и тогда, когда пищевая масса при окраске на жир суданом III не окрашивается, часто в начальный перио пассивной жизни клопов, студенистый слой перитрофической оболочк приобретает различного тона оранжевую окраску, что указывает на кон центрацию в ней различного количества жиров в тонкодиспергированно состоянии.

Таким образом, нам кажется бесспорным участие перитрофической обо лочки и перитрофической перепонки в обеспечении наиболее экономной постепенной ферментативной обработки пищевого субстрата.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Кузнецов, Основы физиологии насекомых, 1, 1948. [2] П. Б. Левитан ская, Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, № 2 (1947). [3] Н. С. Олсуфьев Паразитол. сборн. АН СССР, 6 (1936). [4] И. Ф. Труханов, Сборн. Вредная черепаш ка, 1 (1947). [5] Р. С. Ушатинская, ДАН, **93**, 4 (1953). [6] Д. М. Федотов ДАН, 52, 9 (1944). [7] Б. Н. Шванвич, Курс общей энтомологии, М.— Л., 1949 [8] Л. В. Ягужинская, Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, **9**, 6 (1940 [9] F. Grassé, Traité de Zoologie, 9, 1948. [10] M. von Dehn, Zs. Zellforsch., 19 79 (1933). [11] M. von Dehn, Zs. Zellforsch., **25**, 787 (1936). [12] E. N. Pavlovsky E. J. Zarin, Quart. J. micr. Sci., **3**, 66 (1922). [13] H. Weber, Lehrbuch der Ent mologie, Leipzig, 1933. [14] J. S. Weir, Quart. J. mirc. Sci., **4**, 98, 1957. [15] V. B Wigglesworth, Parasitology, **21**, (1929). [16] V. B. Wigglesworth, Th Principles of Insect Physiology, London, 1947.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 6

ФИЗИОЛОГИЯ

М. Е. ЛОБАШЕВ, В. Б. САВВАТЕЕВ и В. Г. МАРШИН

АДАПТАЦИЯ К БЕЗУСЛОВНОМУ РАЗДРАЖИТЕЛЮ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ УСЛОВНОГО РЕФЛЕКСА

(Представлено академиком К. М. Быковым 10 XI 1958)

Процесс приспособления животного организма в онтогенезе принято рассматривать как результат взаимодействия двух систем рефлекторной деятельности — условной и безусловной. Однако взаимоотношение этих систем является сложным комплексом различных по своему механизму синхронно или асинхронно текущих адаптивных процессов.

Рефлекторные адаптивные изменения обусловливаются системой связей, замыкающейся в центральном конце анализатора. Одновременно с этим к каждому из раздражителей в отдельности — как условному, так и безусловному — в начальной фазе выработки условного рефлекса возможна адаптация в рецепторах периферической части анализатора. На ранних этапах онтогенеза, когда рефлекторная дуга не развилась, возможна адаптация преимущественно к контактному действию раздражителей, или точнее — к безусловному действию агента. При этом также может возникать сопряженная адаптация к двум и более одновременно действующим раздражителям. По мере вовлечения условнорефлекторной деятельности в процесс приспособления организма в филогенетическом ряду влияние внешних агентов становится сопряженным по принципу условного рефлекса. Эти соображения дают основания обратить внимание на различные механизмы адаптации к безусловным раздражителям и адаптации, возникающей по принципу условного рефлекса.

Из практики изучения условных рефлексов известно, что если вырабатывать оборонительный условный рефлекс при подкреплении электрическим током, то при ряде его применений наступает адаптация к последнему. По мере увеличения числа сочетаний изменяется порог действия раздражителя и силу подкрепления приходится увеличивать. Увеличение силы безусловного подкрепления вызывается необходимостью повысить уровень возбуждения в безусловном центре для выработки и укрепления условного рефлекса. То же самое имеет место при выработке условных рефлексов на повышение температуры и пр. Эти явления мы обнаружили в опытах на дафниях (1) при сочетании действия высокой температуры и светового фактора; то же было показано в нашей лаборатории в опытах Гусельникова (2), проводившего выработку условного рефлекса у рыб при электрооборонительном подкреплении; такая же картина была получена в экспериментах Погребковой (3).

В наших опытах у рыб вырабатывался условный рефлекс — остановка дыхания на световой раздражитель при подкреплении повышенной температурой воды. По мере увеличения числа сочетаний учитывалась реакция остановки движений жаберных крышек как на условный, так и на безусловный раздражитель; при каждом сочетании регистрировался температурный порог, при котором происходила остановка дыхания. Все это давало возможность по мере увеличения числа сочетаний учитывать время и характер сигнального действия света и наблюдать динамику адаптации рыбы к безус-

ловному раздражителю — повышению температуры. Повышение температурного порога, при котором наступала остановка дыхания, служило показателем увеличения стойкости к температуре в результате адаптации.

Для образования дыхательного условного рефлекса у рыб (линь — Tinca tinca L.) была разработана конструкция жесткого крепления рыбы в станке, помещавшемся в аквариум с проточной водой. Основание станочка изготовлялось из металла. На двух параллельных продольных стержнях винтами закреплялись передвигающиеся металлические прутья в виде «ребер», которые охватывали рыбу с обеих сторон. Движение жаберной крышки или нижней челюсти регистрировалось с помощью натянутой резиновой пленки, соединенной с рычажком и писчиками на барабане кимографа.

Условным раздражителем служил свет электроламп от 15 до 25 вт, помещавшихся над аквариумом на расстоянии 20 см. Изменение температуры в экспериментальном аквариуме измерялось с помощью биметаллической пластинки и регистрировалось автоматически на кимографе, причем поднятие рычажка температурной регистрации на 2,5 мм соответствовало повышению температуры приблизительно на 1°. Вода подавалась из двух сосудов, поставленных на высоте 1,5 м над уровнем аквариума. Из одного сосуда поступала вода, нагретая до желаемой температуры, для вызова безусловной реакции — остановки дыхания, а из второго — комнатной температуры (около 10—12°), служившей нормальным температурным фоном.

В начале у подопытных рыб выяснялись ориентировочные реакции на свет различной силы и крайний предел температуры, при которой происходила остановка дыхания.

Было установлено, что ориентировочная реакция в виде замедления частоты движения жаберной крышки или полной остановки дыхания проявляется при освещении лампой более 40 вт. Скорость угашения ориентировочного рефлекса оказалась зависящей от силы светового раздражителя. Это вполне согласуется с «законом силы», установленным для скорости образования условных рефлексов.

Опыты были проведены на 10 животных, на которых в различных вариантах получены идентичные результаты. В качестве примера образования условного дыхательного рефлекса у линя и изменения температурного порога вследствие температурной адаптации приводим следующие данные.

В начале выработки условного рефлекса на свет лампы остановка дыхания происходит, когда температура воды достигает 22—24°. По мере увеличения числа сочетаний возникает адаптация к температуре, и порог, при котором происходит остановка дыхания, повышается до 31—32°, а для некоторых животных и до 34°. Поэтому при выработке условного рефлекса на световой раздражитель при подкреплении температурой приходится при последующих сочетаниях температуру повышать.

№№ сочетаний	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Температура, при которой происходила остановка дыхания, °C	$\frac{23^*}{22}$	$\frac{23}{22}$	$\frac{24}{24}$	$\frac{25}{26}$	$\frac{26}{26}$	$\frac{26}{28}$	$\frac{28}{29}$	$\frac{31}{31}$	$\frac{32}{31}$	$\frac{31}{16}$	$\frac{15}{17}$	$\frac{10}{14}$	$\frac{10}{10}$

При первых трех сочетаниях температурный порог, вызывающий остановку дыхания, был около 22—23°. После 15-го применения высокой температуры с действием света остановка дыхания происходила при ~31—32°. Однако после того как укрепилась временная связь, т. е. когда световой раздражитель в сочетании с высокой температурой приобрел сигнальное значение (после 19—20 сочетаний), остановка дыхания стала осуществляться по условному сигналу при любой температуре воды. Достаточно было

* Числа над и под чертой относятся к двум разным экземплярам рыб, соответственно.

включить свет лампы в сопровождении тока воды даже обычной комнатной температуры, как у рыбы останавливалось дыхание (см. рис. 1). При прекращении действия условного раздражителя — света лампы — дыхание может восстанавливаться до нормы и при высокой температуре воды (около 30°) в силу произошедшей адаптации. Здесь ясно видно два механизма адаптации. До укрепления временной связи адаптация организма осуществляется к непосредственному действию безусловного раздражителя, затем та же адаптивная реакция проявляется по сигнальному значению раздражителя. Таким образом, в животном организме можно усмотреть два типа адаптации: безусловно- и условнорефлекторного характера. Оба типа не исключают, а дополняют друг друга, обеспечивая организму возможность приспособиться на разных стадиях онтогенеза и в разные фазы образования условного рефлекса к различным агентам внешней среды. Первый тип адаптации является более универсальным, им обладают животные и растительные организмы. Второй, возникающий по принципу условного рефлекса, может быть свойствен только животным, имеющим центральную нервную регуляцию. Для обоих типов адаптации, различных по механизму их возникновения, можно было бы предложить два термина: «безусловнорефлекторная адаптация» (к действию безусловного раздражителя) и «условнорефлекторная адаптация» (возникающая как сигнальная реакция). Последняя позволяет организму целесообразно реагировать на перемены в окружающей среде.

Предлагаемое разграничение дает возможность ряд явлений в физиологии высшей нервной деятельности оценить несколько по-новому.

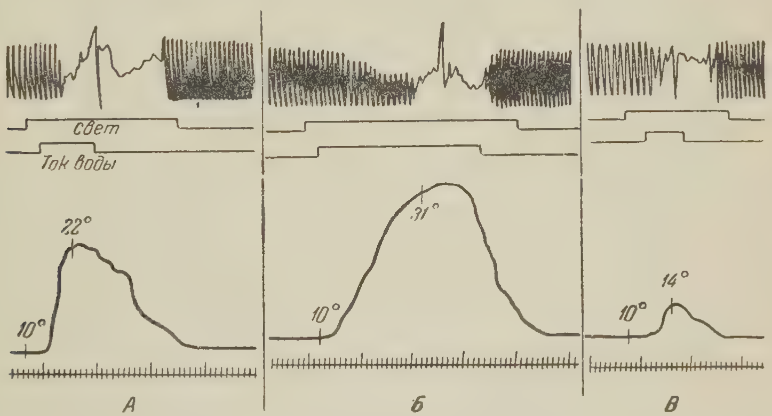


Рис. 1. Кимограммы движения жаберной крышки у линя в процессе выработки условного рефлекса. *А* — остановка дыхания при первом применении условного раздражителя (1-е сочетание); *Б* — остановка дыхания при высокой температуре — явление термоадаптации (17-е сочетание); *В* — остановка дыхания по условному раздражителю (23-е сочетание). Внизу — температурные кривые и отметка времени (1 сек.)

Например, снижение возбудимости при многократном применении подкрепления любым безусловным раздражителем (температура, химические вещества и проч.) можно рассматривать как выражение адаптации периферических рецепторов к действию безусловного раздражителя. Адаптация в этом случае обеспечивает снижение возбудимости в безусловном центре. При этом снижается сила импульсов, посылаемых с периферических рецепторов, адаптированных к действию теплового раздражителя, как это было в наших опытах. Отсутствие адаптации к действию данного раздражителя ведет к усилению импульсов с рецепторов. С этих позиций угашение ориентировочного рефлекса можно рассматривать как наступление адаптации в рецепторной части рефлекторной дуги.

При перемене температуры увеличивается уровень возбуждения в силу того, что периферические рецепторы не имеют соответствующего уровня

адаптации. Начальной причиной понижения возбудимости при продолжаю щемся действии на животное температуры можно представить как следстви возникновения адаптации на периферическом конце анализатора. Тот ж механизм безусловной адаптации может лежать в основе любого вида под крепления раздражителем при выработке условных рефлексов. В связ с этим приходится учитывать, что проявление «закона силы» в образовани условного рефлекса зависит от адаптации рецепторов к действующим н них как условным, так и безусловным раздражителям.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
28 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Е. Лобашев, Л. А. Кореневич, ДАН, **59**, № 9, 967 (1947). [2] В. И. Гусельников, Физиол. журн. СССР, **38**, № 5, 612 (1952). [3] А. В. Погребкова, ДАН, **73**, № 1, 225 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 126, № 5

ЭМБРИОЛОГИЯ

Л. В. ДАНИЛОВА

К ВОПРОСУ О ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ СЕГМЕНТОВ В ЗАТЫЛОЧНОЙ ОБЛАСТИ У ЗАРОДЫШЕЙ ОВЦЫ (OVIS ARIES)

(*Представлено академиком А. Н. Бакулевым 9 III 1959*)

В конце прошлого и начале настоящего столетия достигли широкого размаха эмбриологические исследования позвоночных, связанные с проблемой эволюции головы. Благодаря исследованиям большого числа как зарубежных, так и русских ученых, особенно А. Н. Северцова и его школы, сложилось представление, согласно которому эволюция головы идет по пути исчезновения метамерии спереди назад, причем передние сегменты туловища постепенно превращаются в заднюю часть головы (см. напр., ([10], [12])). В эмбриональном развитии высших позвоночных было обнаружено в затылочной области головы метамерное строение мезодермы и ряда других органов ([3-6], [9]). Однако с этой стороны высшие позвоночные обследованы хуже, чем низшие.

Вместе с тем известно, что сомиты могут служить прекрасным ориентиром для других, несегментированных структур. Поэтому представляет интерес определить число и рассмотреть преобразования сегментов, в частности в затылочной области головы, которая у млекопитающих испытывает значительную редукцию, и установить заднюю границу этой области на стадиях, когда морфологически голова и туловище отграничены недостаточно.

По данным Фрорипа, у млекопитающих сзади блуждающего нерва закладываются три миотома и три или четыре соответствующих им брюшных нервных корешка, формирующих подъязычный нерв ([4], [6]). У коровы на уровне последних двух затылочных сегментов формируются небольшие спинномозговые ганглии ([6]), у овцы найден один ганглий ([4]). На уровне 3-го миотома закладывается каудальная часть черепа, которая до хрящевой стадии подобна закладке туловищного позвонка, но позднее сливается с черепом ([4], [6]). Согласно данным, полученным при изучении более ранних стадий развития, чем только что указанные, в затылочной области у овцы закладываются четыре мускульных пластинки ([2]). Наблюдения на зародышах птиц и млекопитающих показали, что на ранних стадиях развития происходит редукция 1-го сомита ([1-3], [7], [9]). Достоверные данные были получены для птиц при помощи метода маркирования ([7], [8], [11]). Ввиду недостаточности и противоречивости прежних данных было предпринято исследование дифференциации сегментов у зародышей овцы с момента их появления с целью определения количества и преобразований сегментов, включающихся в затылочную область.

В качестве материала использовали зародышей каракульской овцы, возраст которых отсчитывали от момента осеменения самок до времени забоя.

Появление сомитов у зародышей овцы относится к началу 17-х суток. Вскоре после отделения от недифференцированной мезодермы в сомитах начинается образование миоцелей, которые, как это отметил еще Боннэ ([2]), возникают путем отодвигания из центра сегмента к периферии ядер, а затем цитоплазматических отростков клеток. У 17-суточных зародышей с 9 парами сомитов миоцели 2—6-го сегментов соединяются с целомом при помощи узких каналов. Эта связь непродолжительна, она исчезает на 18-е сутки. У 1-го сомита такого сообщения, по-видимому, во-

обще не возникает, так как он разрушается вскоре после своего появления. В пользу представления о редукции этого сомита свидетельствуют три стадии дифференциации, наблюдавшиеся нами у 17-суточных зародышей, различающихся числом пар сомитов. Так, у 5-сомитного зародыша 1-й сомит не обнаруживает признаков разрушения (рис. 1). Однако он отстает в развитии от 2-го, что выражается в незаконченности формирования миоцеля, тогда как у 2-го сомита полость свободна от клеток. У 8-сомитных зародышей первый из них представлен остатком дорсальной стенки, тогдакак остальные части сомита претерпели мезенхимный распад (рис. 2); 9-сомитные, так же как и старшие зародыши, имеют нормально сформированный передний сегмент, являющийся уже вторым по счету, или 1-м затылочным сегментом

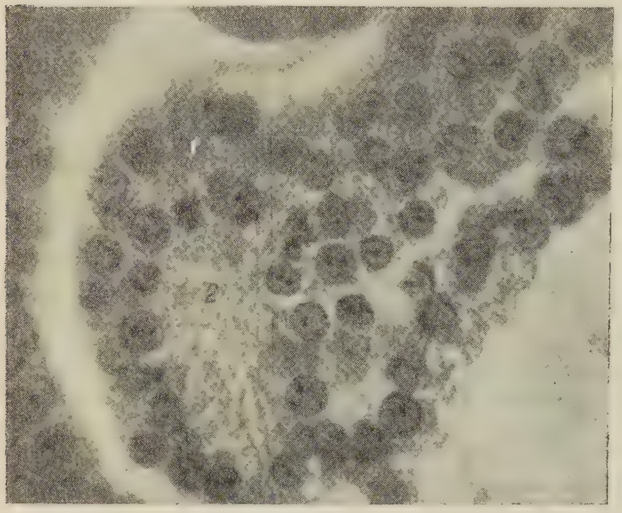


Рис. 1. 1-й сомит зародыша овцы начала 17 суток (5 пар сомитов) Ок. 7, об. 90 ×. *1* — сомит, *2* — цитоплазматические отростки клеток в полости сомита.

На 18-е сутки происходит рассыпание вентро-медиальных стенок сомитов и формирование склеротомной мезенхимы. На 19-е сутки склеротомная мезенхима разделяется на два отдела: передний и задний склеротомиты, начиная со второго по счету, или 3-го затылочного, сегмента. У 2-го сомита такого разделения не происходит вообще, у 3-го оно существует непродолжительное время. В конце 19 — начале 20 суток признаки разделения склеротома 3-го затылочного сомита исчезают. В то же время у всех следующих сегментов, начиная с 4-го затылочного, происходит уплотнение мезенхимы заднего склеротомита. С 20 до 26 суток склеротомная закладка 4-го затылочного сомита, представляющая зачаток затылочного отдела черепа, ничем не отличается от закладки склеротомов остальных шейных сегментов, (рис. 3 *а*). С 26 суток в закладке затылочной кости, позвонках и ребрах появляется предхрящевая ткань В то же время возникают отличия между затылочной частью черепа и позвонками. Первая закладка увеличивается в размерах и вытягивается вперед и вниз, захватывая пространство, занятое недифференцированной мезенхимой, соответствующей склеротому 3-го сегмента. На 28 сутки в скелетных закладках появляется

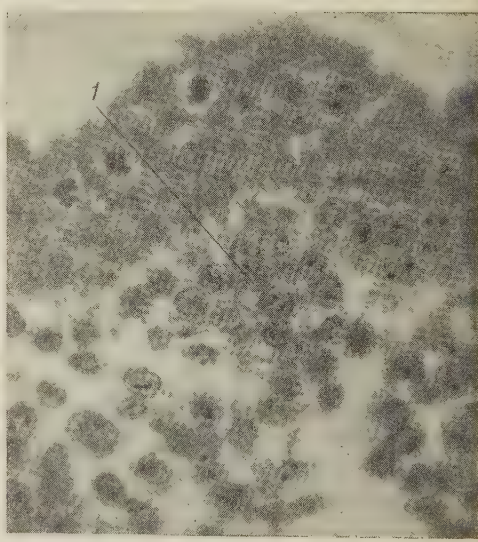


Рис. 2. Остатки разрушающегося 1-го сомита у зародыша овцы начала 17 суток (8 пар сомитов). Ок. 7, об. 90 ×. *1* — остаток дорсальной стенки сомита

хрящ. В это время закладка затылочного отдела черепа уже значительно отличается от закладки позвонка. Рассмотрение дальнейшего формирования черепа не является нашей задачей, потому мы не станем здесь описывать следующих стадий дифференциации затылочного отдела черепа.

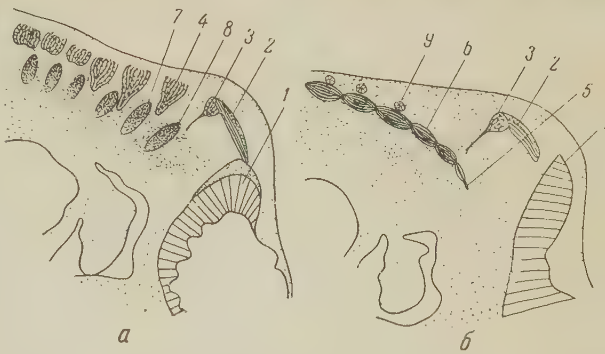


Рис. 3. Зародыш овцы, начало 26 суток. Сагиттальный разрез через затылочную область головы (полусхематично). *а* — разрез проходит через спинномозговые ганглии и скелетные закладки; *б* — разрез проходит через миотомы. *1* — головной мозг, *2* — добавочный нерв, *3* — ганглий Фрорипа, *4* — первый шейный ганглий, *5* — первый затылочный миотом, *6* — первый шейный миотом, *7* — закладка первого шейного позвонка, *8* — закладка каудального отдела черепа, *9* — эпителиоидный дорсальный «колпачок» дерматома

На 19 сутки происходит формирование миотомов. Первый миотом появляется у первого по счету, или 2-го затылочного, сомита. С 21 суток во всех миотомах появляются гомогенные миофибриллы. С 23— начинается задержка в развитии первого миотома, отличающегося от остальных сегментов меньшими размерами и на предыдущих стадиях развития. На 24 сутки в связи с началом формирования затылочного бугра и сгибанием головы вниз, затылочная область испытывает сжатие и связанную с ним редукцию передних сегментов. Два передних затылочных миотома смещаются по отношению к главной продольной оси тела. На 25 сутки он сокращается до нескольких миобластов и миофибрилл, их расположение не достигает степени упорядоченности и прямолинейности, характерной для остальных сегментов. Расположен он на уровне нижней половины 2-го сегмента, в миофибриллах которого к этому времени возникла поперечная исчерченность. В последующих стадиях развития (26—27 сутки) первый и второй затылочные миотомы испытывают еще большее сжатие, связанное со сгибанием головы, что приводит к значительному сближению их друг с другом (рис. 3 *б*). Наряду со слиянием затылочных миотомов и приближением к 1-му шейному сомиту в них происходят дегенеративные изменения, о чем свидетельствует появление пикнотических ядер, глыбок хроматина и набухших миофибрилл.

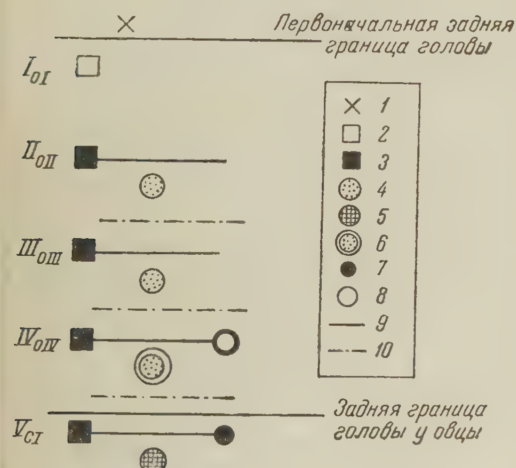


Рис. 4. Сегментация в затылочной области у зародыша овцы. *1* — блуждающий нерв, *2* — рудиментарный сомит, *3* — миотом, *4* — склеротом, *5* — позвонок, *6* — закладка затылочного отдела черепа, *7* — спинномозговой ганглий (*CI*), *8* — ганглий Фрорипа, *9* — брюшной нервный корешок, *10* — межсегментальная артерия

Начиная с 23 суток возникают закладки спинномозговых ганглиев. Первый небольшой ганглий формируется на уровне третьего по счету, или 4-го затылочного, сегмента. Это ганглий Фрорипа ([4-6]), связанный с третьей ветвью подъязычного нерва. По данным Фрорипа ([4], [6]), ганглий последнего затылочного сегмента редуцируется в плодном развитии.

В затылочном отделе головы закладываются метамерные межсегментальные артерии. Первая межсегментальная артерия появляется на 19 сутки спереди от 3-го затылочного сомита. На 22—23 сутки происходит редукция первых двух артерий, и на стадиях, с которых начал исследование Фрорип, их не существует ([4], [6]), а первая межсегментальная артерия соответствует третьему затылочному миотому.

Таким образом, вышеприведенные наблюдения показали, что в затылочном отделе у зародыша овцы закладывается четыре сегмента. Первый из них представлен первичным сомитом, который вскоре после своего появления разрушается. Этого сомита Фрорип не видел, так как начал исследование с более взрослых стадий. Первый сегмент, по его данным, представлен у зародышей коровы и овцы первым брюшным корешком подъязычного нерва ([6]), однако, судя по его ранним данным, у овцы ([4]) четыре ветви этого нерва не всегда бывают достаточно четко выраженными. Первый сомит и его разрушение наблюдал у овцы Боннэ ([2]), однако его сведения о четырех затылочных мускульных пластинках неточны, так как в действительности они закладываются только в трех последних затылочных сегментах. Два передние из них к концу зародышевого периода редуцируются, и незначительные их остатки вместе с третьим миотомом присоединяются к первому шейному сегменту при формировании мускулатуры. Склеротомные закладки трех последних затылочных сегментов также обнаруживают следы метамерии с ранних стадий, что выражается в появлении в центре их слабо выраженной бороздки. Однако дальнейшая дифференциация склеротома, которая на ранних стадиях не отличается от характера дифференциации туловищных позвонков, происходит только в последнем сегменте, где образуется закладка затылочного отдела черепа. Эта закладка начинает отличаться от закладок позвонков с предхрящевой стадии. Редукции подвергаются и две передних межсегментальных артерии. На уровне последнего, 4-го затылочного сегмента закладывается спинномозговой ганглий. Спереди от него по ходу XI добавочного нерва разбросаны небольшие скопления ганглиозных клеток, однако ни одно из них не может быть принято за зачаток спинномозгового ганглия. Такой зачаток, соответствующий 3-му затылочному сегменту, имеется у коровы ([6]). В качестве иллюстрации всего вышесказанного приводим диаграмму (рис. 4), изображающую изменения, происходящие в затылочной области у овцы, пользуясь в основном теми обозначениями, которые применил А. Н. Северцов для установления задней границы головы и гомологии сегментов для различных представителей низших позвоночных ([12]). Диаграмма показывает, что в затылочной области головы у зародыша овцы формируются четыре сегмента, испытывающие постепенную редукцию в направлении спереди назад, и что каудальный отдел черепа закладывается на уровне 4-го затылочного сомита, т. е. задняя граница головы сдвигается назад, если считать за первоначальную границу блуждающий нерв, как это было установлено в работах на низших позвоночных (напр., ([10], [12])).

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
4 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. B. Arey, Contrib. to Embryol., **168**, 233 (1938). [2] R. Bonnet, Arch. Anat. u. Physiol., Anat. Abt., 1889, 1. [3] E. O. Butcher, Am. J. Anat., **44**, 2, 381 (1929). [4] A. Froriep, Arch. Anat. u. Physiol., Anat. Abt., 1882, 279. [5] A. Froriep, Arch. Anat. u. Physiol., Anat. Abt., 1883, 177. [6] A. Froriep, Arch. Anat. u. Physiol., Anat. Abt., 1886, 69. [7] G. W. Hinsch, H. L. Hammilton, Anat. Rec., **125**, № 2, 225 (1956). [8] M. E. Hubbard, Am. Naturalist, **42**, 466 (1908). [9] R. M. Hunter, J. Morphol., **57**, 2, 501 (1935). [10] Б. С. Матвеев, Дн. зоол. отд. общ. любит. ЕАЭ, **2**, № 5, 203 (1915). [11] J. T. Patterson, Biol. Bull., **13**, 3, 121 (1907). [12] А. Н. Северцов, Уч. зап. Московск. унив., отд. ест. истории, в. 11 (1895). [13] L. W. Williams, Am. J. Anat., **11**, 55 (1910—1911).

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Том 126

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

I. МАТЕМАТИКА

II. МЕХАНИКА

III. ГИДРОМЕХАНИКА

X. ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

XI. ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

XII. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

XIII. ХИМИЯ

XIV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

XV. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

XVI. ГЕОЛОГИЯ

XXVII. ЭКОЛОГИЯ

XXVIII. МИКРОБИОЛОГИЯ

XXIX. БИОФИЗИКА

XXX. БИОХИМИЯ

XL. ЭМБРИОЛОГИЯ

XLI. ПАРАЗИТОЛОГИЯ

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер разряда по систематическому указателю, второе—страницу.